

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES-PHYSIQUES

par

Jean-Claude VOUILLON

Attaché de Recherches C.N.R.S.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES FLUORURES
DES ÉLÉMENTS MONOVALENTS DE LA COLONNE 1 A
ET DU FLUORURE DE THALLIUM MONOVALENT

Soutenue le 8 Décembre 1971, devant la Commission d'Examen

MM. R. COHEN-ADAD, Président

A. CHRÉTIEN

A.-P. ROLLET

J. GAUTHIER

J. BOUSQUET

} Examineurs

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES-PHYSIQUES

par

Jean-Claude VOUILLON

Attaché de Recherches C.N.R.S.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES FLUORURES
DES ÉLÉMENTS MONOVALENTS DE LA COLONNE 1 A
ET DU FLUORURE DE THALLIUM MONOVALENT

Soutenue le 8 Décembre 1971, devant la Commission d'Examen

MM. R. COHEN-ADAD, Président

A. CHRÉTIEN

A.-P. ROLLET

J. GAUTHIER

J. BOUSQUET

Examineurs

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude VOUILLOU

Attesté de l'Université C.N.R.S.



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES FLUORURES
DES ÉLÉMENTS MONOVALENTS DE LA COLONNE I A
ET DU FLUORURE DE THALLIUM MONOVALENT

Soutenue le 8 Décembre 1971, devant la Commission d'Examen

M. R. COHEN-ADAD, Président

Examinateurs

A. CHRISTEN
A. R. KOLLET
J. GAUTHIER
J. ROUSQUET

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

L Y O N

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques

M. M. CARRAZ,
Maître de Conférences agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur MOUNIER-KUHN

U.E.R. de Biologie Humaine

M. J.C. CZYBA
Maître de Conférences agrégé

Institut Régional d'Education
Physique & Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et
Psychopédagogie

M. le Professeur J. CHANEL

U.E.R. de Physique nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

Institut Universitaire de Technologie I

M. le Professeur L. FEUVRAIS

Institut Universitaire de Technologie II

M. J. GALLET

Observatoire

M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

THEORY OF THE EARTH

1871

1872

1873

1874

1875

1876

THEORY OF THE EARTH

1877

1878

1879

1880

1881

1882

1883

1884

1885

1886

1887

1888

1889

1890

1891

1892

1893

1894

1895

1896

1897

1898

1899

1900

1901

1902

1903

1904

1905

1906

1907

1908

1909

1910

1911

1912

1913

1914

1915

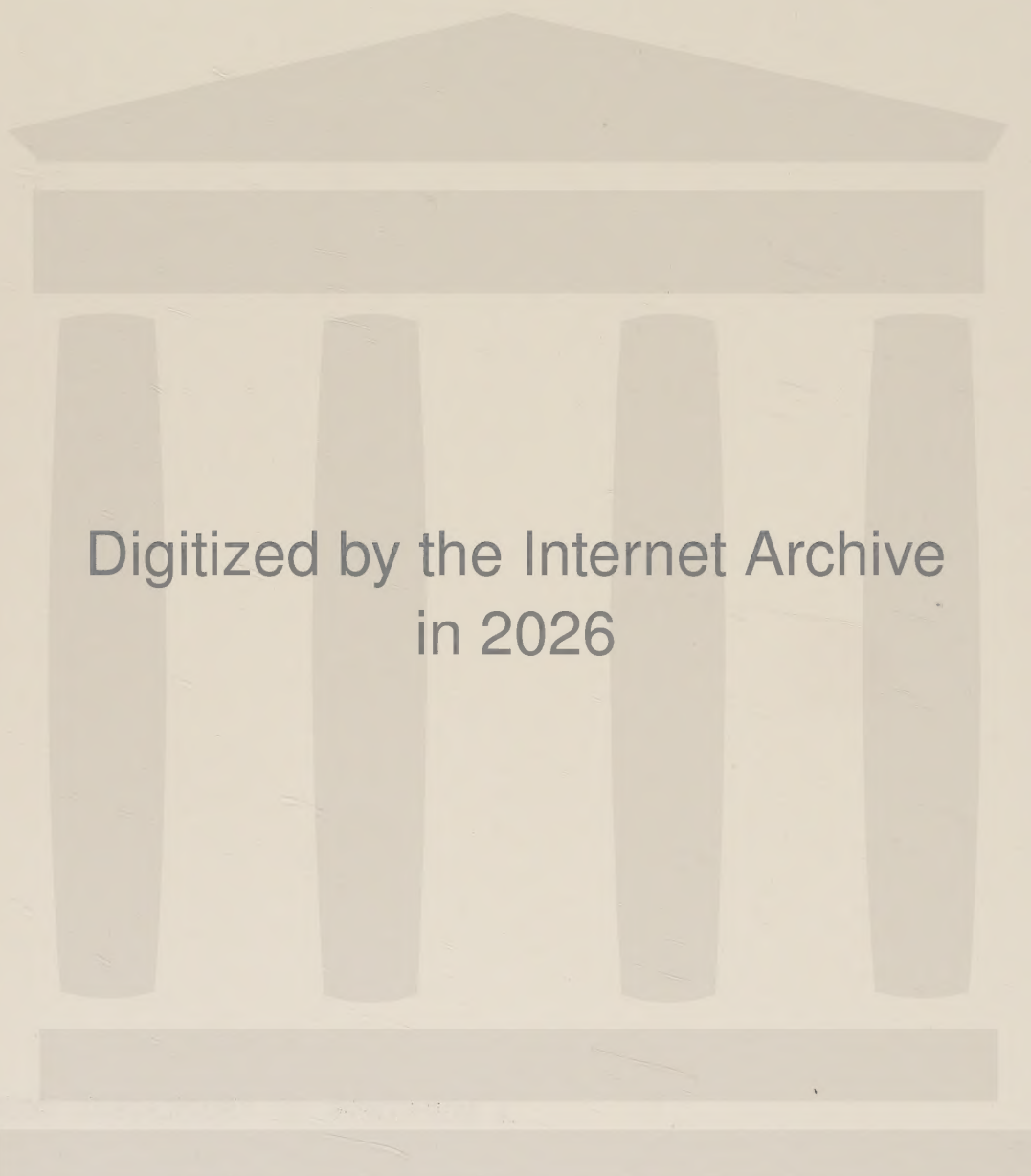
A MES PARENTS

A MA FEMME

En témoignage de ma profonde affection

A MONSIEUR LE PROFESSEUR COHEN-ADAD

En témoignage de ma reconnaissance
et de mon profond respect



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552624_0013

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie minérale II, associé au C.N.R.S. n° 116, de l'Université Claude-Bernard de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD. Il m'est très agréable de lui exprimer toute ma reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire, l'intérêt constant qu'il a marqué pour ces travaux et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de mes recherches.

Monsieur A. CHRETIEN, Professeur à la Sorbonne, m'a fait l'honneur de juger ce travail et de bien vouloir faire partie du Jury de cette thèse. Qu'il trouve, ici, l'expression de ma très respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur A.P. ROLLET, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a parrainé ces recherches dans le cadre du C.N.R.S., soit très vivement remercié pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à mon Jury.

Messieurs J. GAUTHIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon et J. BOUSQUET, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, ont bien voulu examiner ce travail. Je les prie d'accepter l'assurance de ma vive gratitude.

Que Monsieur A. TRANQUARD, Maître de Conférences, soit remercié pour ses précieux conseils.

Enfin, mes remerciements s'adressent également à tous mes camarades de Laboratoire et, en particulier, à Mademoiselle M. Th. SAUGIER, Monsieur J. SAID, Maître-Assistants et à Monsieur A. MARCHAND, Ingénieur C.N.R.S., pour l'aide précieuse et désintéressée qu'ils m'ont toujours apportée, ainsi qu'au Service Technique et à toutes les personnes qui ont participé à la frappe et à l'impression de cette thèse.

I N T R O D U C T I O N

Le présent mémoire s'inscrit dans une étude d'ensemble concernant les propriétés des sels des métaux alcalins, auxquels on peut ajouter des sels de thallium monovalent et d'ammonium. C'est ainsi que les diagrammes d'équilibre liquide $\neq$ solide des systèmes binaires $\text{MOH-H}_2\text{O}$; $\text{MOH-M}_2\text{CO}_3$; MOH-MX (où M est un métal alcalin et X un ion halogène F^- ou Cl^-) ont été établis au laboratoire, soit en totalité, soit de façon partielle, ainsi que quelques uns des systèmes ternaires $\text{MOH-MX-H}_2\text{O}$ et $\text{MOH-M}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Au cours de ce travail, j'ai abordé les binaires $\text{MF-H}_2\text{O}$ et MF-M'F où M et M' représentent les ions H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ et NH_4^+ . Une étude bibliographique concernant ces différents systèmes montre qu'ils ont fait l'objet, pour la plupart, de nombreux travaux, sauf les binaires LiF-RbF , KF-RbF , TlF-LiF , TlF-NaF , TlF-KF , TlF-RbF , TlF-CsF et $\text{RbF-H}_2\text{O}$.

Le Tableau 1 résume les données de la bibliographie.

J'ai cherché à combler cette lacune en étudiant de façon particulière les systèmes TlF-MF et $\text{RbF-H}_2\text{O}$. Ce travail m'a conduit à aborder l'étude des ternaires $\text{TlF-HF-H}_2\text{O}$ et $\text{NaF-HF-H}_2\text{O}$, mais les résultats obtenus dans ce domaine restent limités à la mise au point d'un appareillage adapté à une telle étude et au tracé de deux isothermes.

T A B L E A U 1

Références Bibliographiques

	HF	LiF	NaF	KF
LiF	BERZELIUS (1) TROOST (2) FREDENHAGEN (3) BOND & STOWE (4) TANANAEV (5)			
NaF	JACHE & CADY (6) ADAMCZACK et Coll. (7) EULER (8)	HOLM (19)		
KF	CADY (9)	BERGMAN & DERGUNOV (20)	KURNAKOV (24) SHOLOKHOVICH (25) PLATNOV (26) BERGMAN (20) NGUYEN BA CHANH (27) HOLM (19)	
RbF	WEBB & PRIDEAUX (10)		DERGUNOV (28) HOLM (19)	
CsF	WINSOR & CADY (11)	THOMA (21) DEADMORE & MACHIN (22)	DEADMORE & MACHIN (22) SAMUSEVA & PLYUSHCHEV (29)	SAMUSEVA & PLYUSHCHEV (32)
NH ₄ F	RUFF & STÄUB (12) EULER & WESTRUM (13)			
TlF	FREDENHAGEN et Coll. (14) JACHE & CADY (6)			
H ₂ O	PATERNO et Coll. (15) PELLINI et Coll. (16) ANTHONY et Coll. (17) CADY et Coll. (18)	PAYNE (23)	TANANAEV (30) PAYNE (23) GUIOT (31)	MYLIUS & FUNK (33) DITTE (34) BRONSTED (35) ROSE (36) de FORCRAND (37) YATLOV et Coll. (38) URUSOVA et Coll. (39)

T A B L E A U 1

(suite)

	RbF	CsF	NH ₄ F	TlF
LiF				
NaF				
KF				
RbF				
CsF	SAMUSEVA & PLYUSHCHEV(32)			
NH ₄ F				
TlF			TRANQUARD, RIVIERE, COFFY COHEN-ADAD (41)	
H ₂ O	de FORCRAND (37)	COHEN-ADAD & FERLIN (40)	YATLOV & POLYAKOVA (42) ZAROMB & BRILL (43) TRESHCHOV (44) LABOWITZ & WESTRUM (45) COFFY & TRAN- QUARD (85)	TRANQUARD, COFFY, BOINON (46)

Dans la première partie de ce travail sont décrites les méthodes expérimentales utilisées.

Les Chapitres II et III sont relatifs aux systèmes MF-TlF et RbF-H₂O.

La troisième partie est consacrée à l'étude des isothermes - 10°C des ternaires NaF-HF-H₂O et TlF-HF-H₂O.

Enfin, le dernier Chapitre constitue un essai d'interprétation thermodynamique des résultats obtenus.

C H A P I T R E I

PRODUITS UTILISES & METHODES EXPERIMENTALES

A - PRODUITS UTILISES

1°) - Eau :

L'eau utilisée a, dans tous les cas, été permutée par un premier passage sur une colonne échangeuse d'ions. Dans un deuxième temps, nous lui avons fait subir, soit une distillation, soit un second passage sur colonne à lits mélangés.

2°) - Acide fluorhydrique :

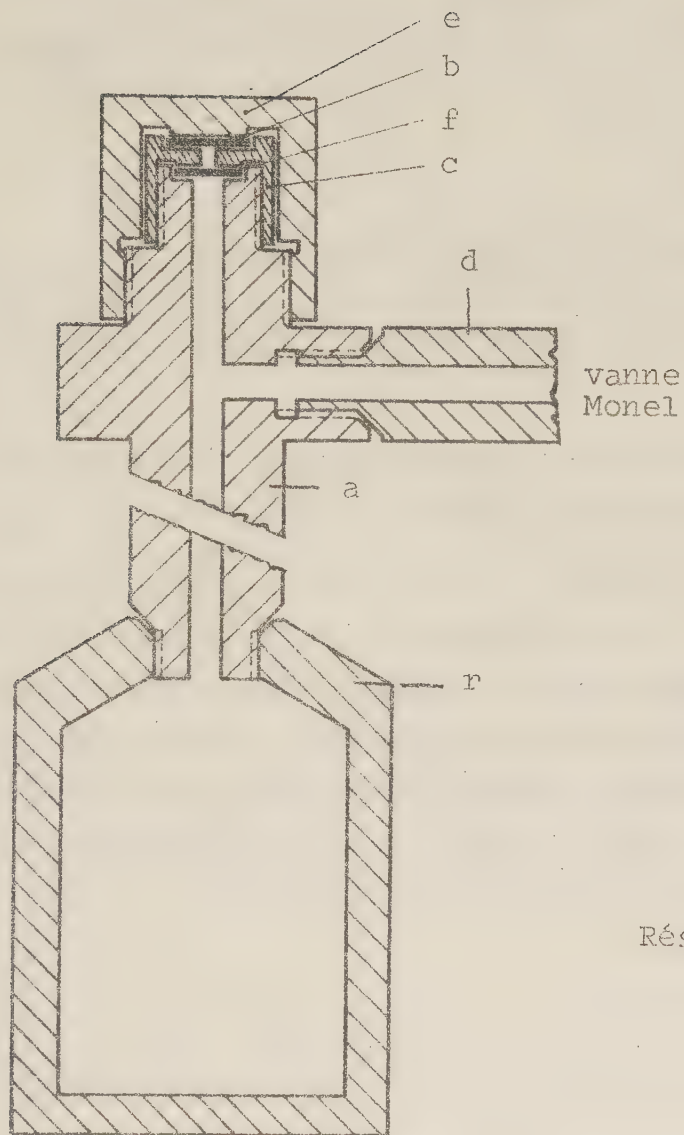
Nous avons employé soit des solutions aqueuses, à 40 % (réactif PROLABO RP ou CARLO ERBA RP), soit l'acide anhydre à 99,9 % fourni par la Société d'Electrochimie et d'Electrométallurgie et des Acieries Electriques d'UGINE ou par la Société MATHESON.

L'acide anhydre est un produit extrêmement agressif que sa forte tension de vapeur (760 mm Hg à 19,5°C) rend d'une manipulation malaisée.

Pour cette raison, nous avons été amenés à réaliser un dispositif de prélèvement totalement étanche qui reste en permanence relié à la bouteille d'acide fluorhydrique par l'intermédiaire d'une vanne de Monel (figure 1).

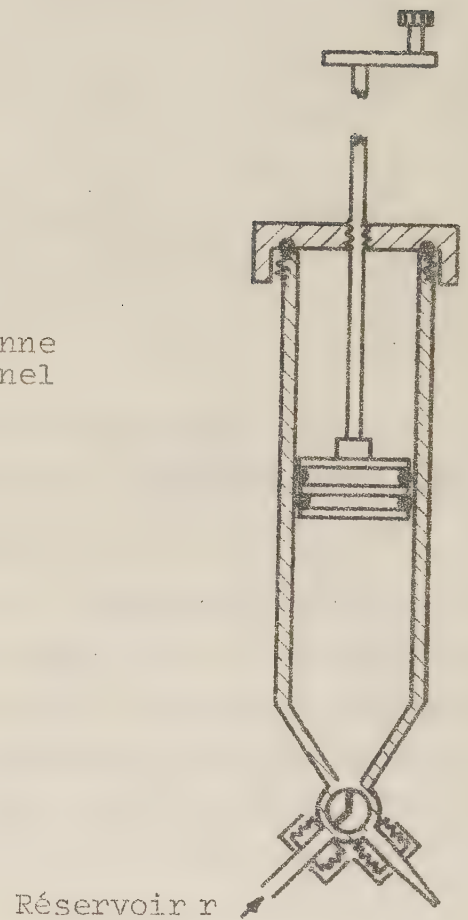
Il est constitué d'un réservoir en polyéthylène (r), prolongé par un long col (a). Celui-ci est raccordé à la vanne de Monel par la partie (d) et fermé par une pastille de Viton (f) qui pourra être perforée par l'aiguille de la seringue au moment du prélèvement. Elle est maintenue en place par un capuchon (c), lui-même percé d'un petit orifice. Entre les manipulations, l'étanchéité de l'appareil est assurée par une seconde pastille de Viton (b) et par un autre capuchon (e).

L'acide fluorhydrique est extrait de la bouteille par condensation dans le réservoir (r) préalablement refroidi dans l'azote liquide. Le prélèvement dure 10 à 15 minutes.



Réservoir de prélèvement
de l'acide fluorhydrique

- Figure 1 -



Seringue de prélèvement
de l'acide fluorhydrique

- Figure 2 -

Un dispositif constitué par une seringue en Téflon munie d'un robinet à trois voies, lui aussi en Téflon, permet d'effectuer des prélèvements à partir du réservoir (r), en restant totalement à l'abri de l'humidité. Le piston de la seringue est déplacé manuellement le long d'une tige filetée, ce qui permet de contrôler avec plus de précision les quantités d'HF prélevées (figure 2).

Un dispositif de prélèvement, plus élaboré, a été récemment décrit par PAGE (47). Il permet de connaître directement la quantité d'acide fluorhydrique utilisé par pesée du réservoir avant et après le prélèvement.

3°) - Fluorure de rubidium et fluorure de césium :

Ces fluorures ont été préparés par la méthode d'EGGELING et MEYER (48) qui consiste à neutraliser du carbonate par l'acide fluorhydrique.

Les produits de départ sont le carbonate RP PROLABO et l'acide fluorhydrique commercial PROLABO à 40 %.

Une certaine quantité de carbonate anhydre, de poids connu, est dissoute dans la quantité minimale d'eau. On la neutralise exactement par la solution d'acide fluorhydrique. La neutralisation est effectuée dans un bécher de polyéthylène. L'acide est ajouté par toutes petites fractions. En fin d'opération, la solution est chauffée et agitée longuement de façon à chasser le gaz carbonique dissous. La fin de la neutralisation est contrôlée par touches sur papier pH.

Il est indispensable de ne pas ajouter un excès d'acide car on risquerait d'aboutir à la formation d'une petite quantité d'un sel double entre le fluorure et HF.

Le titre de la solution ainsi obtenue est déterminé par deshydratation d'un échantillon. Il peut être comparé au titre théorique, calculé à partir des quantités de réactifs mis en présence. Les deux résultats se sont révélés concordants à 0,05 % près.

J'ai également utilisé des produits commerciaux, soit MERCK A.G., soit KOCH-LIGHT Laboratories Ltd, titrant 99,9 % en RbF.

Ces produits sont hygroscopiques et doivent être manipulés en boîte à gants. Une solution aqueuse concentrée, de titre connu, a été employée toutes les fois que la composition des mélanges à préparer le permettait.

4°) - Fluorure de sodium, fluorure de potassium et fluorure de lithium :

Ce sont des produits très courants et bon marché. Nous avons utilisé les réactifs PROLABO RP.

5°) - Fluorure de thallium :

C'est un produit difficile à obtenir à l'état très pur. La méthode de préparation utilisée ici a été décrite par TRANQUARD (49). Elle consiste à faire réagir l'acide fluorhydrique sur le thallium métal, en présence d'eau oxygénée. Les réactifs utilisés pour cette préparation sont :

- l'acide fluorhydrique en solution aqueuse à 40 % ;
- le thallium métallique TOUZART & MATIGNON à 99,999 % ;
- l'eau oxygénée à 110 volumes "ELECTRO" PROLABO.

La réaction est effectuée dans un bécher de Téflon. Il est très important d'opérer toujours en présence d'un excès de métal ; le pH de fin de réaction doit être nettement basique. On laisse reposer la solution obtenue pendant plusieurs jours. On évapore ensuite sous courant d'azote pour obtenir le produit anhydre. On obtient un sel très pur en procédant à une recristallisation supplémentaire.

B - ANALYSE DES SOLUTIONS

1°) - Solutions d'acide fluorhydrique :

Dans le cas des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique, de nombreuses méthodes ont été proposées. Dans les systèmes étudiés, où il n'y a aucun autre acide en solution, la méthode acidimétrique donne de très bons résultats. On titre HF par la soude en présence de phénolphthaléine. Le virage de l'indicateur est très net et les résultats sont connus à 0,3 % près environ.

2°) - Solutions aqueuses de fluorure :

Les solutions aqueuses de fluorure de sodium ou de rubidium sont dosées par simple deshydratation. Pour cela, on évapore un poids connu de solution vers 100°C, en évitant toute ébullition, jusqu'à obtention d'un résidu solide, puis on élève progressivement la température jusqu'à 220°C. La deshydratation est complète au bout de 24 heures. En effet, l'expérience montre qu'un chauffage plus long n'apporte aucun changement de poids appréciable. Une nouvelle pesée donne le titre. La précision des résultats est de 0,2 % environ.

3°) - Solutions mixtes fluorure de sodium-acide fluorhydrique :

Pour connaître la composition d'un mélange ternaire, il suffit de doser deux de ses constituants. Dans le cas du mélange $\text{NaF-HF-H}_2\text{O}$, nous avons dosé NaF et HF. Le pourcentage d'eau est déduit par différence.

L'analyse est effectuée dans une capsule d'argent de 100 cm³ de capacité.

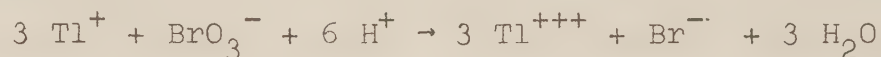
L'acide fluorhydrique libre est titré directement par de la soude 2N en présence de phénolphthaléine. On arrête l'addition au virage et on peut en déduire directement la quantité de fluorure de sodium formée au cours de la réaction acido-basique.

L'ensemble est ensuite évaporé à sec dans les conditions indiquées précédemment.

Le résidu est ensuite pesé, après refroidissement à l'exsiccateur et l'on déduit, par différence, la teneur en NaF de l'échantillon initial. Les compositions des mélanges prélevés sont ainsi déterminés à 0,2 % près environ.

4°) - Solutions mixtes fluorure thalleux-acide fluorhydrique :

La méthode utilisée pour le dosage des sels thalleux est celle de ZINTL et RIENACKER (50). Elle consiste en une oxydation du thallium par une solution de bromate de potassium, suivant la réaction :



On opère soit à température ordinaire, soit à chaud (80°C) en milieu acide chlorhydrique entre 2N et 4N. On verse la solution titrée de bromate 0,1 N au moyen d'une microburette. Le point d'équivalence est recherché par potentiométrie (électrode de référence au calomel et électrode de platine poli). On observe en ce point un saut très brusque du potentiel.

Un très léger excès de réactif donne une coloration jaune à la solution due à la formation de brome, suivant la réaction :



C'est un dosage sensible qui permet de mettre en évidence environ 0,2 mg de sel thalleux.

C - METHODES EXPERIMENTALES

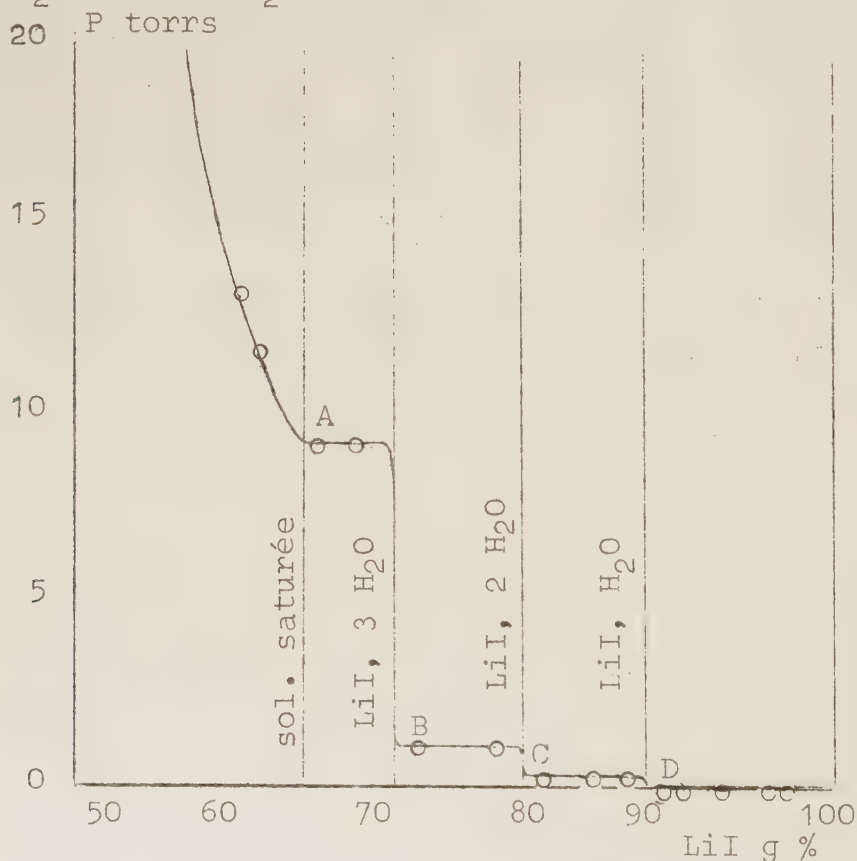
I - EQUILIBRES FAISANT INTERVENIR LA VAPEUR

§ 1 - MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR

Principe

On étudie, à température constante, la tension de vapeur à l'équilibre (mesures statiques) de différents mélanges. La courbe pression-composition présente une série de brisure correspondant à des changements de pente ou à des paliers. Ces brisures renseignent sur les équilibres solide-gaz, liquide-gaz et solide-liquide-gaz du système.

La figure 3 donne, à titre d'exemple, la tension de vapeur du système $\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$, étudié par BOINON (51), à la température $43,1^\circ\text{C}$. L'ordonnée du point A correspond à la tension de vapeur de la solution saturée ; celles des points B, C et D correspondent respectivement aux tensions de vapeur des hydrates $\text{LiI}, 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{LiI}, 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiI}, \text{H}_2\text{O}$.



- Figure 3 -

Mesure des tensions de vapeur (système $\text{LiI} - \text{H}_2\text{O}$)

Dispositifs expérimentaux

Les techniques expérimentales employées ont été décrites par BOINON (51). Deux appareils ont été utilisés dans l'étude du système $\text{RbF-H}_2\text{O}$.

a - Lorsque la pression de vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du laboratoire :

L'appareillage est schématisé sur la figure 4. Il comprend : le tube laboratoire L muni d'un agitateur magnétique et relié à une canalisation à vide par l'intermédiaire d'un robinet R_1 . Cet ensemble est complété par un manomètre à mercure M et par une jauge PIRANI J. Le tube manométrique a un diamètre suffisant (18 mm) pour que les corrections de capillarité soient inutiles. Les lectures de niveau sont effectuées au cathétomètre. La pression mesurée est corrigée en tenant compte de la température de la colonne de mercure.

La jauge PIRANI est employée lorsque la pression mesurée est inférieure à 800μ .

Le tube laboratoire est représenté dans la figure 5.

Un groupe, composé d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure associées à un piège à air liquide permet d'assurer un vide inférieur à 3.10^{-3} torrs, dans l'ensemble de l'appareil.

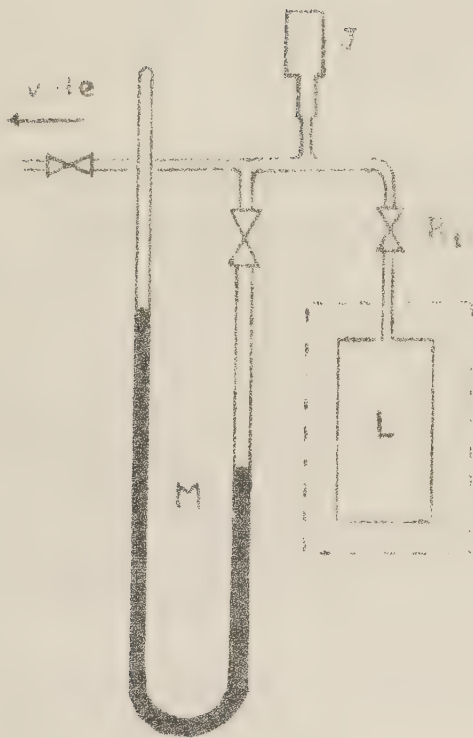
Un thermostat à circulation permet de maintenir, au niveau du tube laboratoire, une température constante à $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

b - Lorsque la pression de vapeur à mesurer est supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température ambiante :

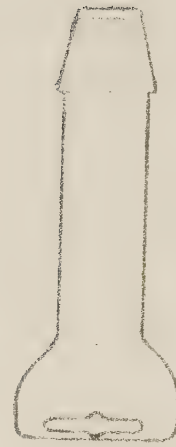
Le tube laboratoire est remplacé par un isoténiscrope (figure 6).

Conduite d'une mesure

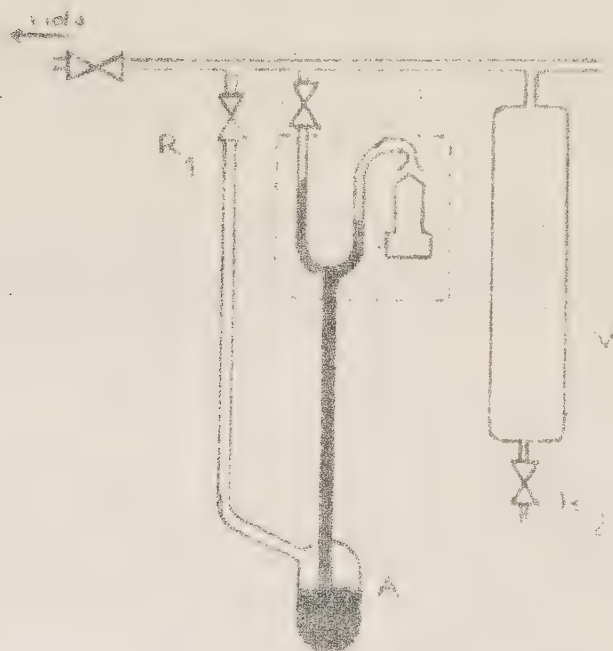
Le mélange, placé dans le tube laboratoire est trempé dans l'air liquide. On fait le vide dans l'appareil, puis on isole le tube laboratoire et on le laisse revenir à la température ambiante. Cette opération est effectuée plusieurs fois de suite de manière à assurer un bon dégazage. L'échantillon est alors porté



Mesure de tension
de vapeur
- Figure 4 -



Tube Laboratoire
- Figure 5 -



Eau, vapeur
- Figure 6 -

à la température de mesure et mis en communication avec le manomètre. Il est nécessaire de faire plusieurs mesures espacées dans le temps pour s'assurer que l'équilibre a bien été atteint. Dans le cas d'un équilibre solide-gaz, le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre peut varier de 24 heures à plusieurs semaines ; il est alors indispensable d'effectuer des mesures à partir d'échantillons portés préalablement soit à des températures plus élevées, soit à des températures plus basses que celle de l'équilibre.

§ 2 - EBULLIOMETRIE

C'est une technique classique que nous avons utilisée pour compléter l'étude du système $\text{NaF-H}_2\text{O}$ et pour mettre au point un appareillage convenable pour des mesures ultérieures sur les fluorures alcalins.

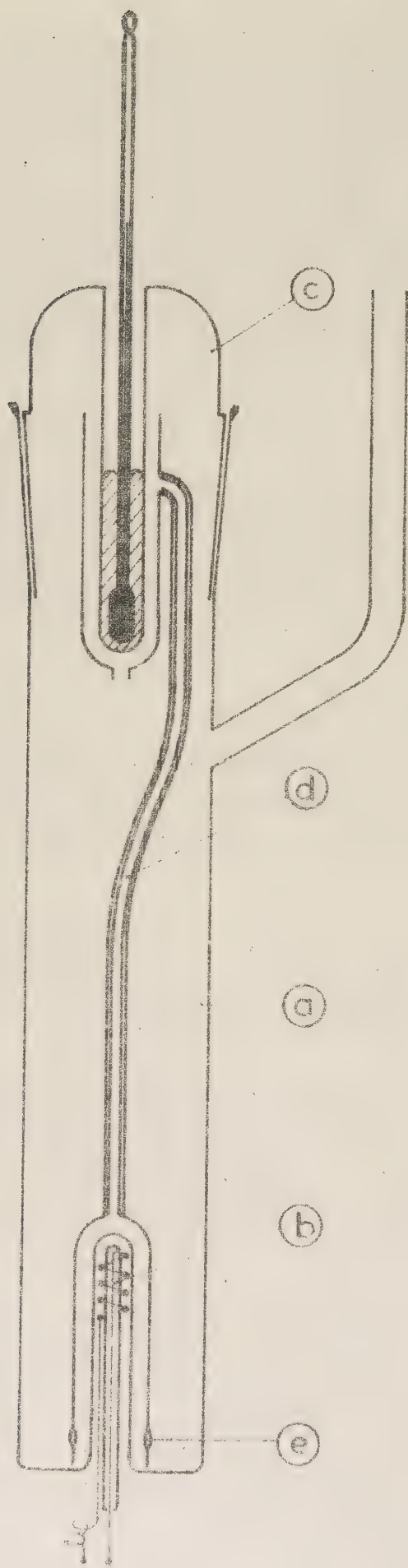
Appareillage

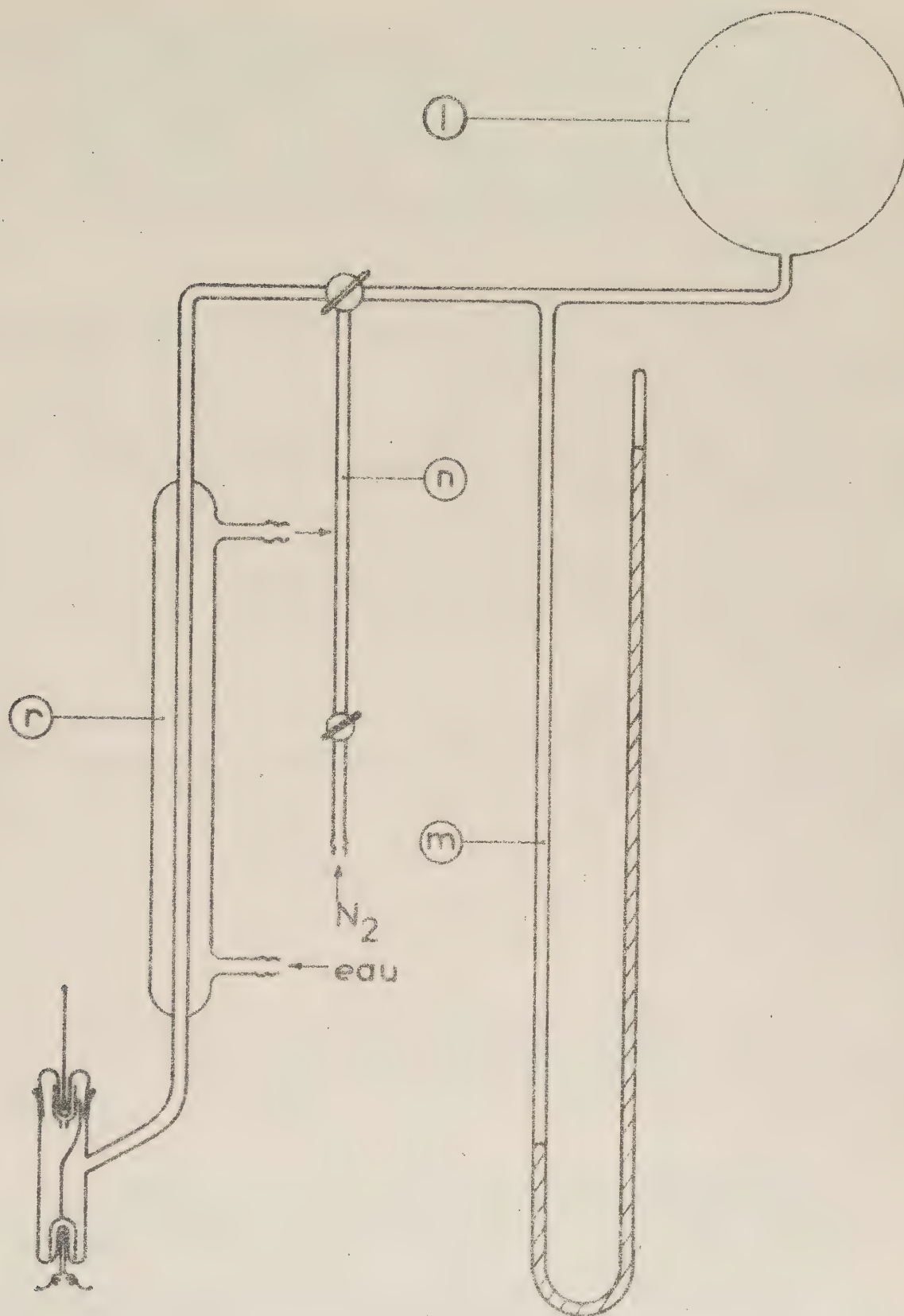
L'ébulliomètre est démontable. Il est représenté figure 7. Il se compose d'un corps cylindrique (a), en verre Pyrex, muni à sa partie inférieure d'un doigt de gant dans lequel on peut introduire une mèche chauffante (b).

A sa partie supérieure, il est fermé par un bouchon rodé (c), muni d'un second doigt de gant dans lequel est placé un thermomètre ROBERTEAU gradué au $1/100^\circ\text{C}$.

A l'intérieur du corps, une pompe de COTTRELL (d), amovible, permet de maintenir un contact étroit entre le liquide et la vapeur au niveau du thermomètre. En outre, la partie inférieure de la pompe comporte des trous (e) qui permettent un recyclage constant du liquide extérieur refroidi.

Un réfrigérant ascendant (r)(figure 8) complète le tout. Les mesures sont effectuées sous pression constante. Pour cela, l'ébulliomètre est relié à un réservoir (l), de grande capacité, (20 litres), soigneusement calorifugé, servant de volant et à un manomètre à mercure (m). Une tubulure latérale permet d'introduire l'azote pour ajuster la pression. Les lectures de pression sont effectuées au cathétomètre.





Dispositif d'ébulliométrie

Conduite d'une mesure

Les réactifs sont introduits dans le corps de l'ébulliomètre en quantités exactement déterminées par pesée. Il est nécessaire que le volume de solution soit suffisant pour que le liquide soit déjà engagé dans la partie étroite de la pompe de COTTRELL, ceci pour faciliter l'entraînement des gouttelettes de liquide par les bulles de vapeur.

On ajuste approximativement la pression à l'intérieur de l'appareil à la valeur P_0 désirée.

On établit le chauffage et l'on porte à ébullition la solution. La pompe s'amorce et permet d'obtenir l'équilibre liquide-vapeur.

Lorsqu'un régime d'ébullition régulier est obtenu, on ajuste exactement la pression à l'intérieur de l'appareil à la valeur P_0 .

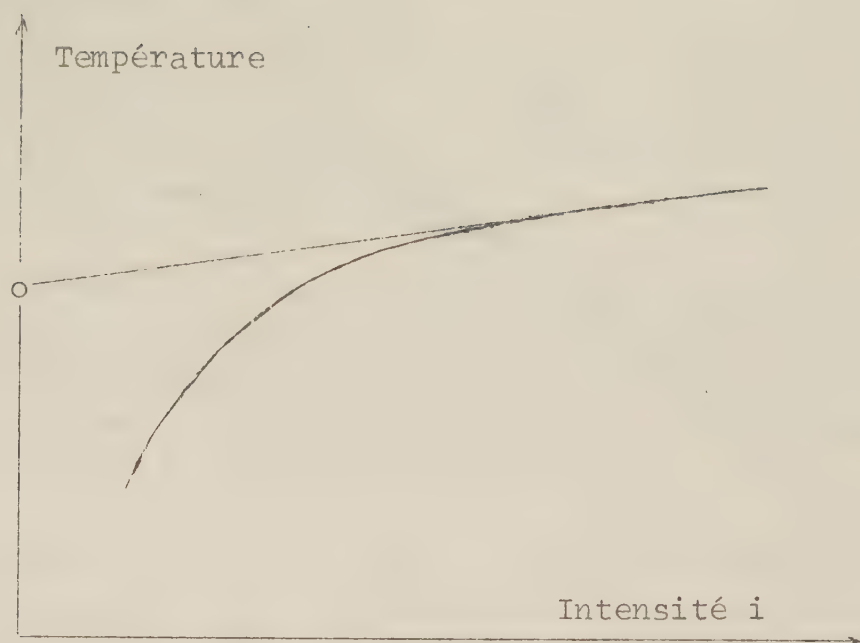
Dans toutes nos mesures, la valeur choisie pour P_0 était 1 atmosphère (valeur corrigée pour tenir compte de la température de la colonne de mercure).

La température d'ébullition mesurée dépend de la valeur de l'intensité de chauffage, c'est à dire du flux de vapeur [ROLLET et Coll. (52)].

Si l'intensité est trop faible, l'ébullition est irrégulière. Si l'intensité est trop forte, on a un mauvais équilibre liquide-vapeur et la température lue est supérieure à la température d'ébullition.

On fait donc, pour chaque mélange, une série de mesures à intensité variable et l'on extrapole jusqu'à $i = 0$ (figure 9).

Cet appareillage convient bien pour l'étude des solutions de fluorure de sodium et de fluorure de potassium. Il n'en est pas de même avec les solutions concentrées de fluorure de rubidium qui sont très agressives à l'égard du verre Pyrex. Nous avons donc réalisé



- Figure 9 -

un autre dispositif identique en acier inoxydable mais son fonctionnement n'a pas été très satisfaisant à cause de la conductibilité thermique élevée du métal.

§ 3 - ANALYSE GRAVIMETRIQUE

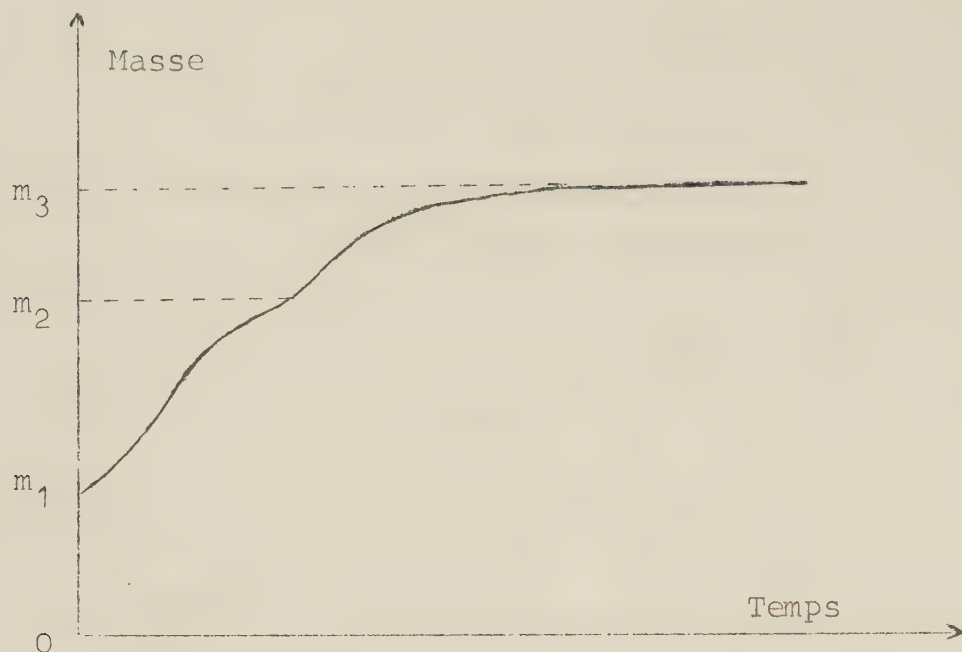
Principe

Cette technique consiste à étudier la variation du poids d'un échantillon de composition initiale donnée en fonction du temps (53)(54).

La mesure peut être effectuée à température constante ou à température variable.

a - méthode isotherme :

Un échantillon de sel (anhydre ou hydraté suivant les nécessités de l'étude), de masse connue, est placé dans une enceinte isotherme balayée par un courant régulier d'azote humide (la pression partielle de l'eau est maintenue constante).



Hydratation isotherme

- Figure 10 -

Le sel s'hydrate ou se deshydrate suivant le cas et on obtient à l'équilibre une phase (solide ou liquide) dont la pression de vapeur est égale à la pression partielle de l'eau dans l'enceinte.

L'expérience peut durer plusieurs jours ou même plusieurs semaines.

Lorsque plusieurs hydrates intermédiaires se manifestent, la courbe masse-temps peut présenter plusieurs changements de pente (figure 10).

Pour régler la vitesse d'hydratation, on peut agir sur :

- la température imposée au système,
- le débit du gaz,
- la pression de vapeur de l'eau dans l'enceinte.

Des mesures ont été effectuées dans le cas du système binaire $\text{RbF-H}_2\text{O}$ avec une thermobalance UGINE-EYRAUD, Type B 60. L'azote était humidifié par barbotage lent du gaz dans de l'eau distillée à 20°C .

b - mesures à température variable :

Un échantillon de sel hydraté, de masse connue, est placé dans une enceinte balayée par un courant régulier d'azote (sec ou humide suivant le cas). La température de l'échantillon est linéairement croissante.

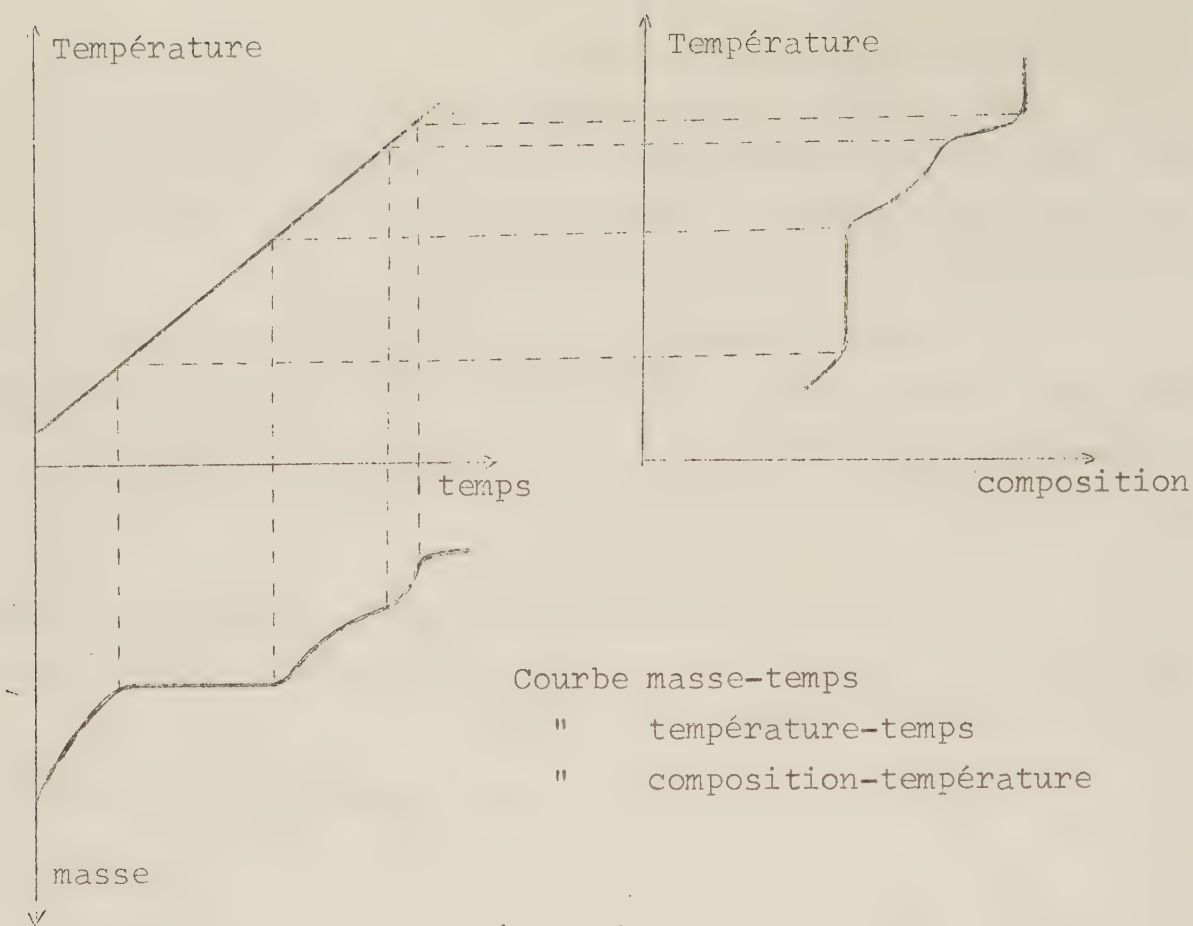
Les courbes masse-temps et température-temps sont enregistrées simultanément. Elles présentent un certain nombre de paliers et de brisures qui permettent, en principe, d'identifier les espèces chimiques qui se manifestent et donnent une indication sur leur domaine de stabilité thermique.

En pratique, l'interprétation de ces accidents doit être faite avec circonspection car de nombreux phénomènes parasites peuvent perturber l'allure des courbes.

L'analyse thermogravimétrique est une méthode dynamique où le système n'est jamais en équilibre. La précision des résultats obtenus dépend, en particulier, de la forme et des dimensions de l'échantillon, de sa granulométrie, du flux de chaleur qu'il reçoit... De plus, le mélange étudié subit souvent une fusion au cours de l'échauffement. L'évaporation se fait alors par la surface et une croûte se forme qui empêche la déshydratation de la phase liquide : ceci se traduit par un palier sur la courbe masse-temps. Lorsque la température est suffisamment élevée, la croûte se disloque et la déshydratation repart jusqu'à ce qu'une nouvelle croûte se forme.

La déshydratation ne correspondant à aucun moment à un équilibre défini peut laisser ignorer des espèces chimiques pourtant stables. Pour opérer une discrimination entre les différents accidents, il est commode de reproduire les courbes sur les diagrammes binaires déjà dégrossis par l'analyse thermique et pour cela, il est nécessaire d'éliminer la variable temps des courbes masse-temps ou température-temps (figure 11).

Lorsque la température varie, un palier de la courbe masse-temps correspond, sur le diagramme température-composition,



- Figure 11 -

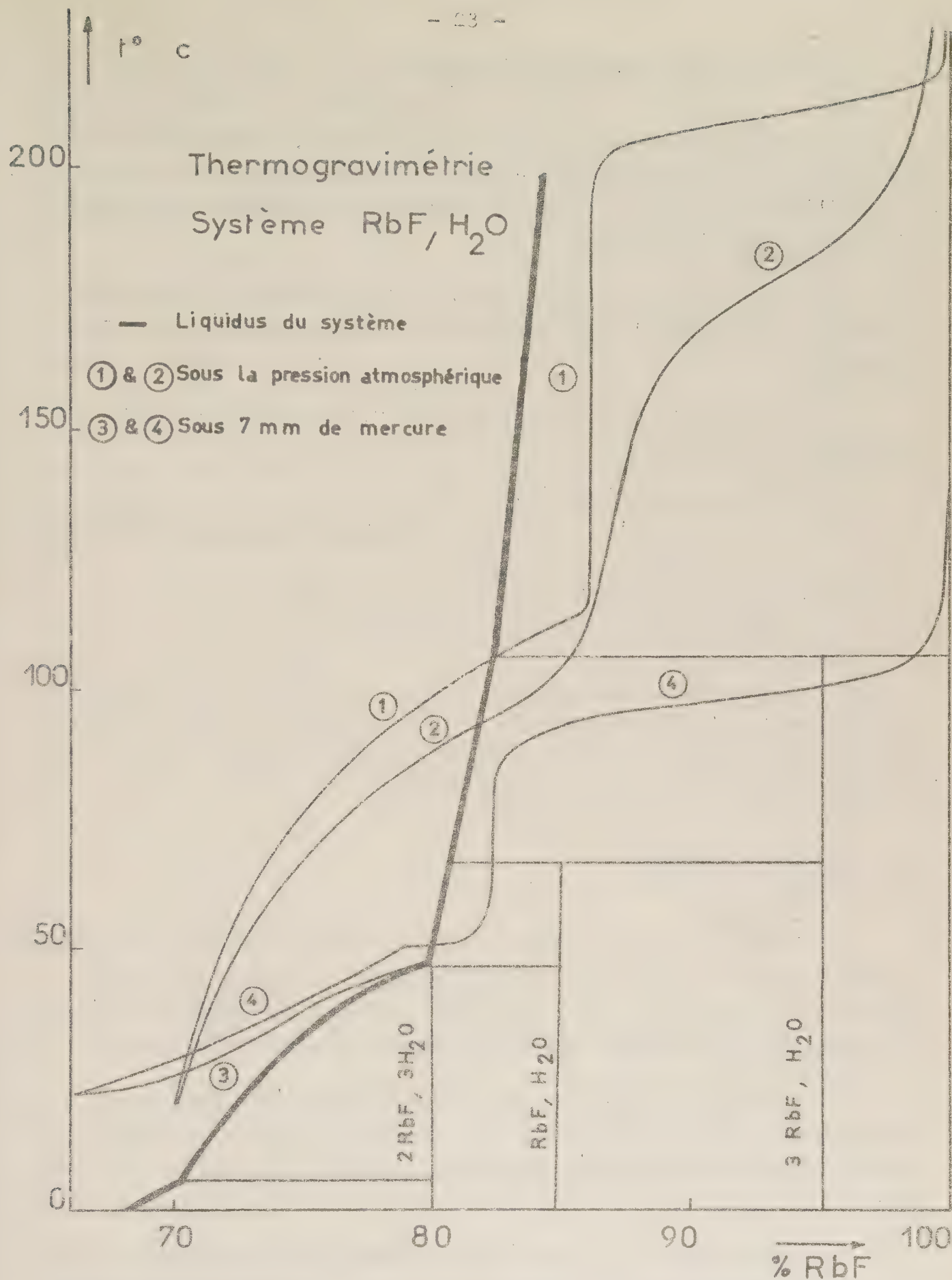
à un segment de droite verticale, limité par les températures de début et de fin de palier. Pour les courbes de deshydratation isotherme, un palier de la courbe masse-temps se réduit à un point sur le diagramme température-composition.

La figure 12 montre des résultats obtenus au cours de l'étude thermogravimétrique du binaire $\text{RbF-H}_2\text{O}$. Les mélanges de départ ont été intentionnellement choisis dans le domaine de la solution non saturée. Les courbes 1, 2 et 4 sont particulièrement significatives. Elles font apparaître des paliers qui n'ont aucune signification réelle dans le diagramme.

Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est une thermobalance dont le four est réglé de façon à fournir une montée en température linéaire en fonction du temps. Les vitesses d'échauffement ont été, suivant le cas de 25, 10 et 5°C/h. L'appareil permet de travailler en atmosphère contrôlée (azote) ou sous vide.

Les prises d'essai sont de 200 mg environ.



II - EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE

L'étude d'un système binaire ou ternaire comporte la détermination des courbes de liquidus et de solidus, celle des paliers d'invariance et l'identification des différentes phases solides qui se manifestent.

Pour résoudre ces problèmes, deux méthodes de base ont été mises en oeuvre : l'analyse thermique et la mesure des solubilités.

L'utilisation d'autres méthodes complémentaires a été nécessaire, en particulier :

- la thermogravimétrie,
- l'étude de l'hydratation et la deshydratation isothermes,
- la diffraction de Rayons X,
- la méthode de l'impureté radioactive,
- la mesure de tensions de vapeur.

Elles ont été employées en vue de préciser les résultats obtenus par l'analyse thermique ou les mesures de solubilité dans les cas particuliers où ces techniques ne permettaient pas une interprétation convenable des phénomènes.

§ 1 - ANALYSE THERMIQUE

Principe

Cette méthode, suggérée par G. TAMMANN (55)(56)(57) permet de déterminer les paliers d'invariance avec une précision satisfaisante, de dégrossir les courbes de liquidus, en même temps qu'elle renseigne sur les espèces chimiques présentes dans le système.

Dans ce travail, la méthode par courbe d'échauffement a constamment été employée suivant les techniques mises au point par ROLLET (58)(59)(60) et reprises par ses élèves (61)(62)(63)(64)(65)(66).

Elle consiste à refroidir un échantillon jusqu'à cristallisation complète et à le réchauffer ensuite lentement en enregis-

trant sa température en fonction du temps. Toute modification dans le nombre de phases se traduit sur la courbe par une brisure ou un palier. La présence d'un palier révèle l'existence d'un équilibre invariant (coexistence de trois phases dans le cas d'un système binaire sous pression constante).

La technique de l'analyse thermique à l'échauffement présente de nombreux avantages. Elle élimine, en effet, les risques de surfusion se traduisant, au cours du refroidissement, par des phénomènes de recalescence. De plus, l'abaissement de la température provoque souvent la formation d'un verre ; il est alors nécessaire de faire plusieurs refroidissements et réchauffements successifs pour amorcer la cristallisation. Enfin, de façon générale, elle permet d'éliminer les équilibres métastables, grâce à un traitement thermique préalable.

L'analyse thermique par courbe d'échauffement présente, toutefois, un inconvénient : lorsqu'une agitation efficace n'est pas possible, les points des courbes de liquidus sont déterminés avec une très mauvaise précision. En effet, à mesure que la température s'élève et que la phase liquide apparaît, les cristaux les plus gros se rassemblent au fond du tube laboratoire ; les accidents thermiques observés ne sont plus ceux du mélange de départ, mais correspondent à un échantillon de composition différente. On peut, néanmoins, éviter dans une certaine mesure la ségrégation en introduisant dans le tube laboratoire un dispositif qui empêche la chute des cristaux (67).

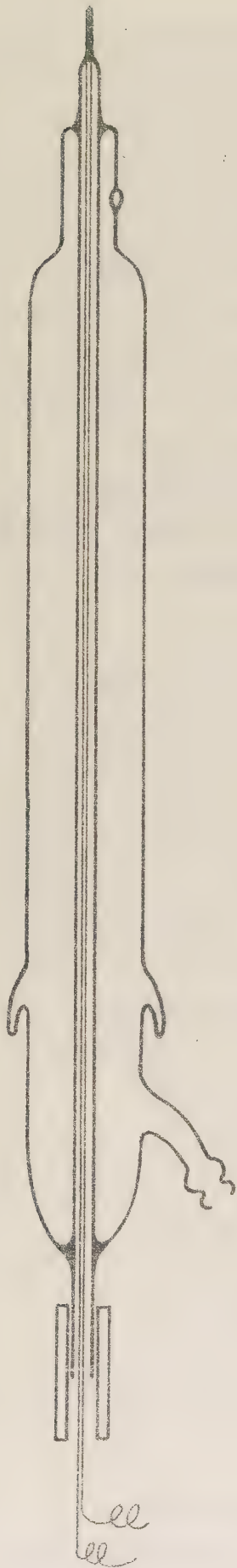
Dispositifs expérimentaux

a - Analyse thermique directe sous pression atmosphérique :

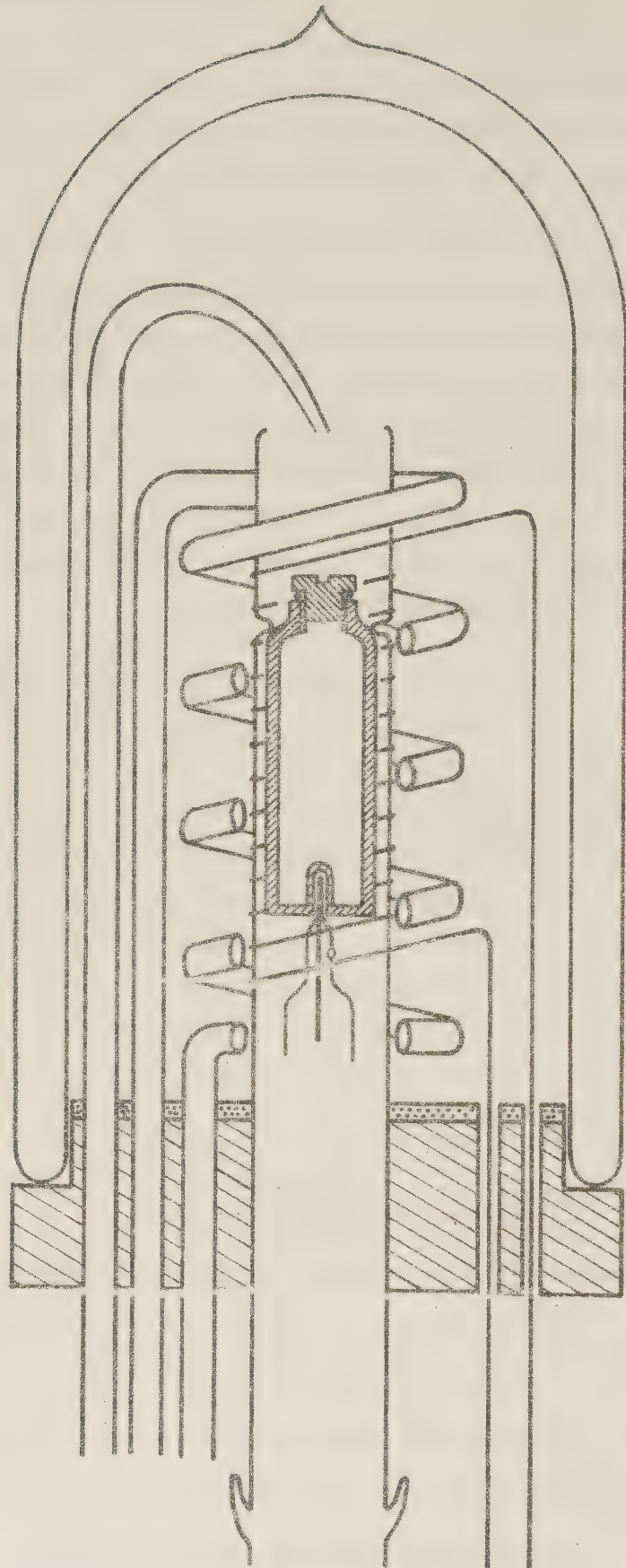
Différents appareillages ont été utilisés dont plusieurs ont déjà été présentés au cours de travaux antérieurs.

Le premier (figure 13) a déjà été décrit par ROLLET et COHEN-ADAD (67) et par FERLIN (68).

Le tube laboratoire est en argent. Le fond est muni d'un doigt de gant destiné à recevoir le couple. Le haut est fermé par



Thermocouple



Dispositif d'analyse
thermique

un bouchon d'argent vissé sur le corps du tube. Un joint de téflon ou de plomb assure l'étanchéité du système.

Le four est constitué d'un tube de verre Pyrex, avec un étranglement sur lequel vient s'appuyer le tube laboratoire. Une résistance chauffante en fil RNC Superimphy de 0,25 mm de diamètre est enroulée sur ce tube.

L'ensemble est entouré d'un serpentin de verre dans lequel on peut établir une circulation de liquide réfrigérant.

Enfin, une tubulure permet d'injecter de l'air liquide dans l'enceinte au moment des trempes et des refroidissements.

Le tout est isolé thermiquement par un vase Dewar.

Le thermocouple de mesure des températures est constitué, suivant les cas, de "cuivre et constantan" ou de "platine et platine rhodié". Une gaine de verre permet d'établir une circulation d'azote dans l'enceinte lorsque les manipulations doivent être effectuées en atmosphère inerte. La soudure froide, protégée par une gaine de verre remplie de paraffine, plonge en permanence dans un petit Dewar rempli de glace fondante. Ce dispositif permet de travailler entre - 180 et 300°C. Il a été utilisé pour l'étude du système $\text{RbF-H}_2\text{O}$.

Lorsqu'il est nécessaire de travailler au-dessus de 300°C, on utilise un four ADAMEL, du type CT5, à cycle thermique imposé, pouvant atteindre 1.050°C.



le tube laboratoire (figure 14) repose sur une nacelle d'acier amovible. D'une capacité de 30 cm³, il est réalisé en acier inoxydable ou en argent. Un protège-couple de même métal, brasé à sa partie supérieure, pénètre jusqu'à 2 mm du fond. L'étanchéité est assurée par un bouchon fileté muni d'un joint en téflon

Tube laboratoire

au-dessous de 260°C et en plomb ou en cuivre au-dessus de cette température. Lorsque cette étanchéité n'est pas nécessaire, on peut équiper le tube d'un agitateur annulaire à déplacement vertical.

Le dispositif est complété par un système d'enregistrement des f.e.m. comportant un enregistreur GRAPHISPOT SEFRAM associé à un potentiomètre P12 A.O.I.P. qui sert de décaleur d'origine.

Les couples sont étalonnés par analyse thermique d'échantillons de référence placés dans les mêmes conditions expérimentales que les mélanges à étudier. On utilise la fusion du mercure, de la glace, de l'étain, du plomb. L'ébullition de l'eau sous la pression de 760 torrs a permis de déterminer le point 100°C . Entre -50°C et $+80^{\circ}\text{C}$, zone dans laquelle se situent les parties essentielles des diagrammes étudiés, on parfait l'étalonnage en plongeant les thermocouples dans des bains thermostatés dont on mesure la température au moyen d'un thermomètre au $1/10^{\circ}\text{C}$.

Nous avons aussi, dans certains cas, effectué l'étalonnage par comparaison avec les indications d'une sonde à résistante de platine, associée à un pont de MUELLER (LEEDS & NORTHRUP).

L'étalonnage est contrôlé périodiquement par des mesures "in situ". La température est ainsi définie au $1/10^{\circ}\text{C}$. La courbe d'étalonnage obtenue avec les couples THERMOCOAX correspond exactement à celle des tables données par le fabricant.

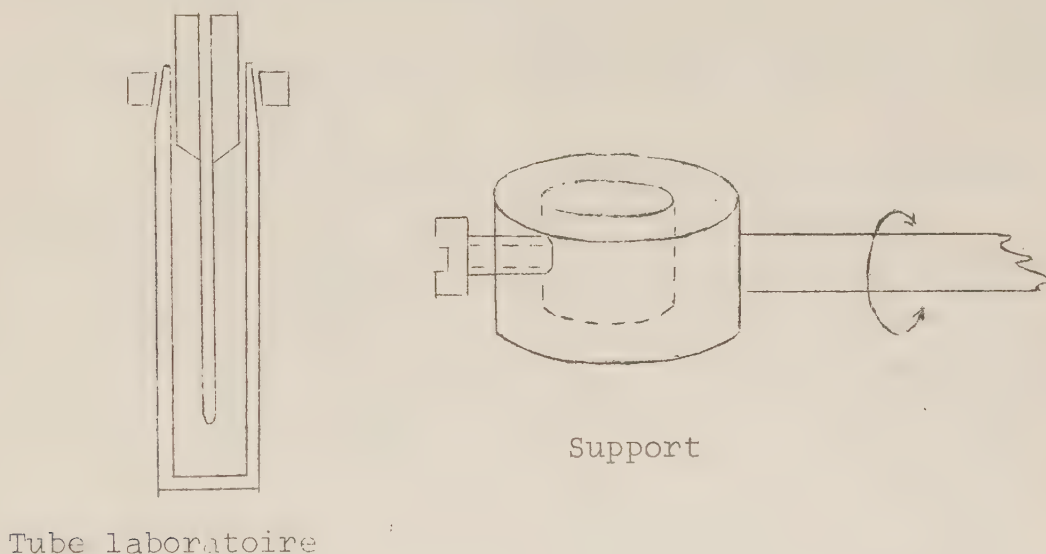
Dans le cas du système $\text{RbF-H}_2\text{O}$, les mesures ont été faites sur des séries de mélanges obtenus soit par hydratation, soit par déshydratation progressive d'un échantillon de composition connue. Dans le premier cas, on part d'une quantité de sel anhydre exactement déterminée à laquelle on rajoute, entre chaque essai, une quantité d'eau connue. Dans le second cas, on part d'une quantité connue de solution titrée; on chauffe doucement le tube ouvert sous courant d'azote et l'on détermine par pesée la composition de l'échantillon.

Lorsqu'on utilise les tubes laboratoire en acier inoxydable, il se produit une légère attaque des parois qui amène un détérioration progressive des solutions et limite le nombre d'essais dans chaque série. Il devient alors nécessaire de contrôler les températures des différents accidents thermiques en procédant à des recoupements avec des mélanges préparés par dissolution directe des sels anhydres.

b - Analyse thermique en bombe étanche avec agitation :

Ce dispositif a été utilisé pour l'étude des systèmes fluorure alcalin-fluorure de thallium. Le four est identique à celui qui a été décrit précédemment (ADAMEL, Type CT5).

La bombe, réalisée en argent vierge est présentée dans la figure 15.



- Figure 15 -

Le bouchon est mis en place au moment de la fermeture et le serrage est assuré par une bague conique d'acier Inox 18/8, dont le coefficient de dilatation est nettement inférieur à celui de l'argent.

L'ensemble est placé sur un support qui lui assure une agitation alternative.

Les mélanges à étudier sont préparés sous courant d'azote dans un vase à tarer. Leur composition est déterminée par pesée.

Ils sont ensuite homogénéisés et introduits dans le tube laboratoire. L'opération est effectuée dans une boîte à gants. On procède alors à la fermeture du tube au moyen d'un serrage efficace sur la bague d'acier Inox.

L'échantillon est alors agité fortement et porté à une température suffisamment élevée pour qu'il soit entièrement liquide. On laisse refroidir lentement pour obtenir une cristallisation complète et homogène du mélange ; on effectue alors la mesure.

§ 2 - MESURES DE SOLUBILITE

Elles ont été effectuées essentiellement par :

- mesure de la température de disparition du dernier cristal, pour un mélange de composition donnée.
- analyse de la solution saturée, à une température fixée.

a - Température de disparition du dernier cristal :

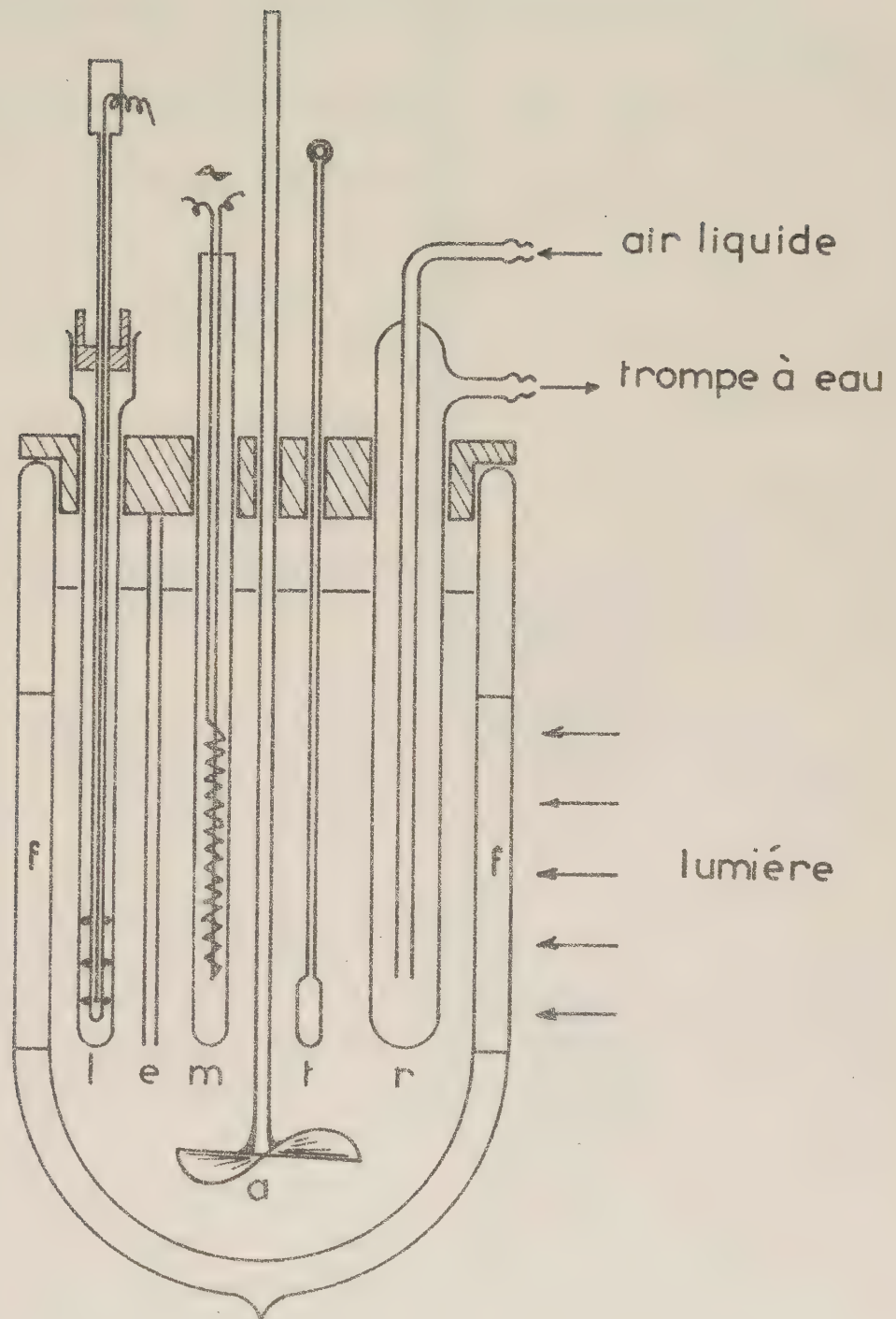
La mesure s'effectue en deux temps : on refroidit jusqu'à cristallisation un mélange de composition définie puis on effectue un réchauffement rapide sous agitation. Une observation visuelle permet de définir le moment où les derniers cristaux disparaissent. On note la température correspondante qui se trouve ainsi définie à 3 ou 4°C près.

On refroidit à nouveau jusqu'à 5°C environ au-dessous de la température ainsi définie et l'on procède à un réchauffement très lent (de l'ordre de 0,1°C/minute). Le point de disparition des derniers cristaux peut ainsi être mesuré à 0,1°C près.

L'appareillage utilisé a été décrit par TRANQUARD (69). Il est représenté dans la figure 16.

b - Analyse de la solution saturée :

Un mélange dont la composition est calculée de façon à obtenir une solution saturée est maintenu dans un thermostat jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On laisse décanter, puis on effectue un prélèvement de la solution qu'on analyse.



Dispositif de mesure
de solubilité par disparition de cristaux

L'emploi de la méthode des restes dont nous parlerons plus loin impose que l'on prélève à la fois de la solution saturée et du résidu cristallin imprégné de liquide.

Le montage comporte deux parties essentielles :

- le thermostat,
- le tube laboratoire, muni de son dispositif d'agitation.

Plusieurs types de thermostats ont été utilisés suivant la zone de température étudiée.

Entre -80 et -15°C , un appareil LAUDA de type UK 80 assure une stabilité variant de $0,5$ à $0,1^{\circ}\text{C}$ autour de la température de réglage.

Entre -15 et $+80^{\circ}\text{C}$, nous avons travaillé avec l'appareil décrit par FERLIN (68) qui permet d'obtenir des températures constantes à $0,05^{\circ}\text{C}$ près ; le liquide thermostatique est l'eau. Au-delà, de 80°C , on emploie un thermostat à bain d'huile SECASI, type 29 M.A. 25 R.

Le tube laboratoire, le système d'agitation et la pipette de prélèvement ont été déjà décrits (69). Ils sont en général construits en verre Pyrex, sauf lorsque le mélange étudié contient de l'acide fluorhydrique.

- Si la teneur en acide est faible, les dispositifs expérimentaux sont les mêmes mais le verre est remplacé par du polyéthylène. La pipette de prélèvement, également en polyéthylène, est munie d'un embout filtrant réalisé, suivant le cas, au moyen d'une pastille de feutre de téflon ou d'un disque inconel fritté (disque Poral d'UGINE CARBONE).
- Si la teneur est supérieure à 40 % en acide, les mélanges doivent être préparés à l'abri de l'humidité, à partir d'HF anhydre. Le tube laboratoire employé pour les mesures est représenté dans la figure 17. Il est constitué : d'un corps (a) en polyéthylène, dans lequel peut coulisser un piston creux (b), de même matière, terminé par un disque de monel fritté, de porosité 15 (f). L'étanchéité entre les 2 parties est assurée par un joint de VITON de type DF 200 (j). Les orifices (c) et (d) permettent respectivement

d'introduire et de prélever le liquide à l'aide d'une seringue. Ils sont fermés par des pastilles de Viton (g) et (h).

L'agitation est assurée par un barreau aimanté enrobé de TEFLON. Une rotation de la clé (e) permet de faire tourner la pièce mobile (i) et de faire descendre le piston à l'intérieur du corps. Un roulement à billes (k) assure la mobilité de la pièce (i) par rapport au corps de l'appareil.

La phase liquide est prélevée au moyen d'une seringue de polypropylène munie d'une aiguille de Monel.

Après ouverture du tube (en boîte à gants), la phase solide est récupérée au moyen d'une spatule.

Le tube est placé dans une jaquette thermostatique à circulation (figure 18). Un bloc d'aluminium assure le contact thermique entre le tube et la jaquette. L'isolation thermique est réalisée par de la laine de verre. La température du liquide dans la jaquette présente des fluctuations de l'ordre de $0,5^{\circ}\text{C}$, mais, en raison de la capacité calorifique importante du système, la température de l'échantillon reste constante à $1/20^{\circ}\text{C}$ près.

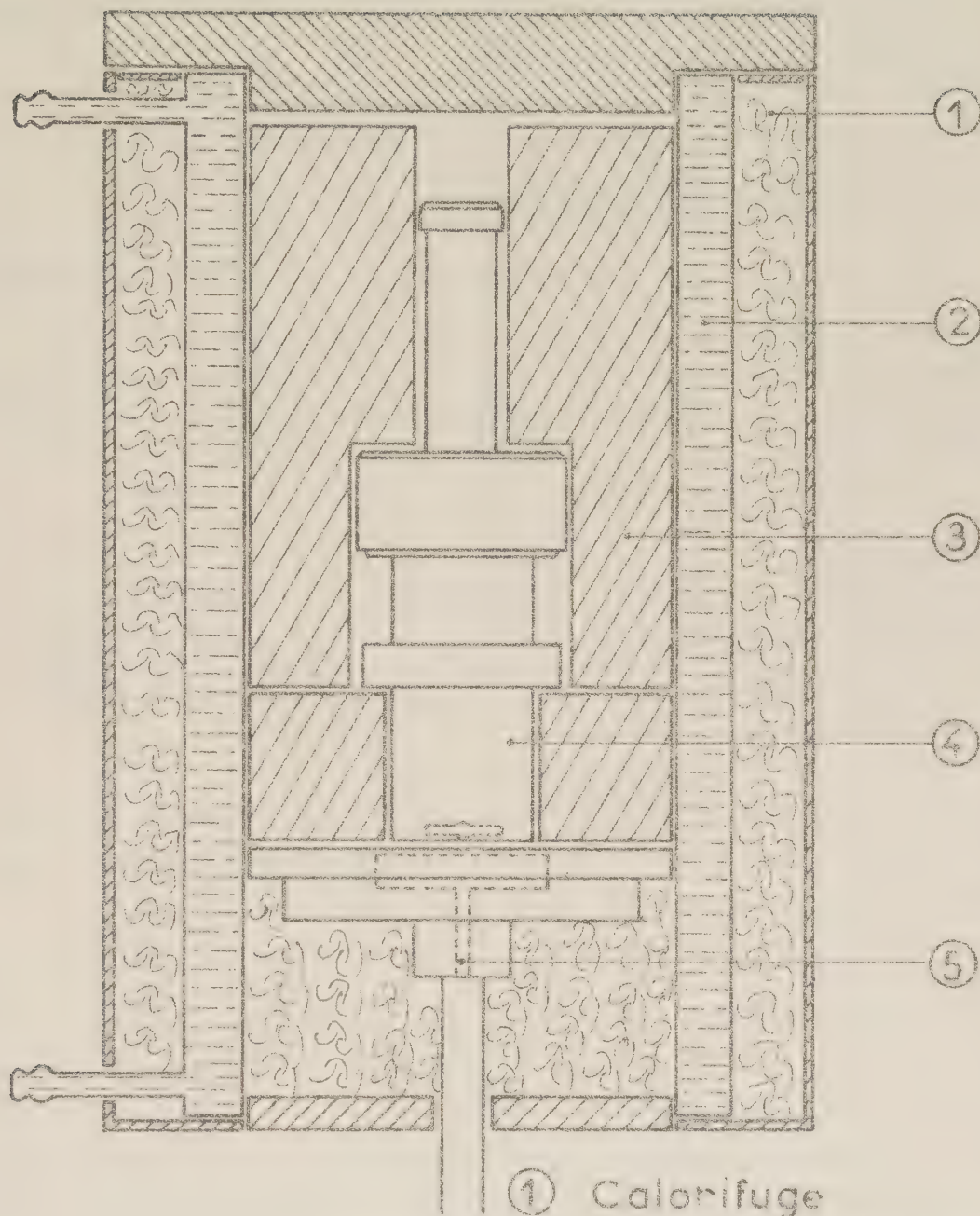
La durée de l'agitation est de 24 heures environ.

Mesure des solubilités sous pression :

Nous avons employé la bombe à renversement de ROLLET et BOUAZIZ (70). La température est réglée à $\pm 1^{\circ}\text{C}$ au moyen d'un thermostat à bain d'air.

c - Comparaison des 2 méthodes expérimentales :

La méthode par disparition de cristaux conduit, en général, à des résultats précis ; elle est facile à mettre en oeuvre mais elle est inutilisable quand le précipité est peu visible (par exemple, indice de réfraction du solide voisin de celui de la solution) ou lorsque les produits en solution attaquent les tubes laboratoire en verre (c'est le cas du fluorure de rubidium au-dessus de 50°C). Le principal inconvénient est lié au fait qu'elle ne permet d'avoir aucun renseignement sur la nature des solides en équilibre avec la solution.



- ① Calorifuge
- ② Circulation du liquide
- ③ Bloc d'aluminium
- ④ Tube laboratoire
- ⑤ Agitateur magnétique

La méthode analytique conduit à des manipulations plus longues et nécessite des prélèvements et des dosages, mais elle permet, grâce à l'analyse du résidu cristallin, ou dans le cas des ternaires - par application de la méthode des ensembles (71) ou de la méthode des restes (72) -, d'obtenir des renseignements sur la nature de la phase solide en équilibre.

III - EQUILIBRES SOLIDE-SOLIDE

Les équilibres ont été précisés par une étude radiocristallographique conduite à une température constante, fixée en fonction des nécessités de l'étude. Dans le cas présent, les mesures ont été effectuées à des températures supérieures ou égales à la température ambiante.

Principe

Le spectre de Rayons X d'un mélange solide est constitué par l'ensemble des raies relatives à chacune des combinaisons et le rapport des intensités des raies de deux constituants dépend du rapport de leurs concentrations.

Soit une raie de diffraction caractéristique de la phase (m) dont l'angle de BRAGG est θ_m . Pour une concentration en volume C_m , son intensité peut se mettre sous la forme :

$$I_m = C_m q_m k(\theta_m) I_0$$

où : I_0 représente l'intensité du faisceau incident,
 q_m un facteur dépendant de la nature de la phase et de la raie choisie,
 $k(\theta_m)$ le facteur d'absorption, indépendant de la nature de m, mais dépendant de la géométrie du montage, de l'angle de BRAGG, de la forme de l'échantillon, de son coefficient d'absorption.

I_0 peut être considéré comme constant durant une série de mesures même longue si le générateur de Rayons X possède une stabilité suffisante, ce qui est le cas du PHILIPS PW 1010 que nous avons

utilisé. De même, pour des mesures faites avec des montages identiques, le coefficient d'absorption est constant. Il en résulte qu'il existe une relation linéaire entre I_m et C_m et que l'intensité de la raie est maximale pour $C_m = 1$, c'est à dire lorsque la phase m est pure.

En particulier, dans le cas de plusieurs hydrates d'un même sel, chacun d'eux possède une structure cristalline qui lui est propre ; en suivant l'évolution des systèmes de raies en fonction de la concentration, on peut donc espérer déterminer la composition des différentes variétés en présence.

L'interprétation des résultats se fait en trois temps :

- a) - il faut établir les spectres de chacune des espèces cristallines lorsqu'ils n'ont pas fait l'objet d'études antérieures et repérer ces raies sur les différents diagrammes.
- b) - évaluer l'intensité des raies les plus importantes, soit en les affectant d'un coefficient (obtenu, par exemple, en effectuant le produit de leur base par leur hauteur), soit en effectuant des mesures de surface au planimètre.
- c) - tracer le diagramme $I_m = f(C_m)$ pour les différentes raies du spectre. En déduire les courbes I_m/I_0 .

Mode opératoire

Les échantillons destinés à l'analyse ont été préparés en boîte à gants sous courant d'azote préalablement desséché par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré. Deux techniques ont été employées pour la confection des mélanges :

- l'hydratation : on part du produit anhydre finement broyé, auquel on ajoute, au moyen d'un pulvérisateur, une petite quantité d'eau ; l'échantillon est alors pesé puis homogénéisé et broyé.
- la deshydratation : on part d'un échantillon de titre connu et on le deshydrate progressivement par chauffage. La composition du mélange est déterminée par pesée. L'homogénéisation du mélange s'obtient comme précédemment.

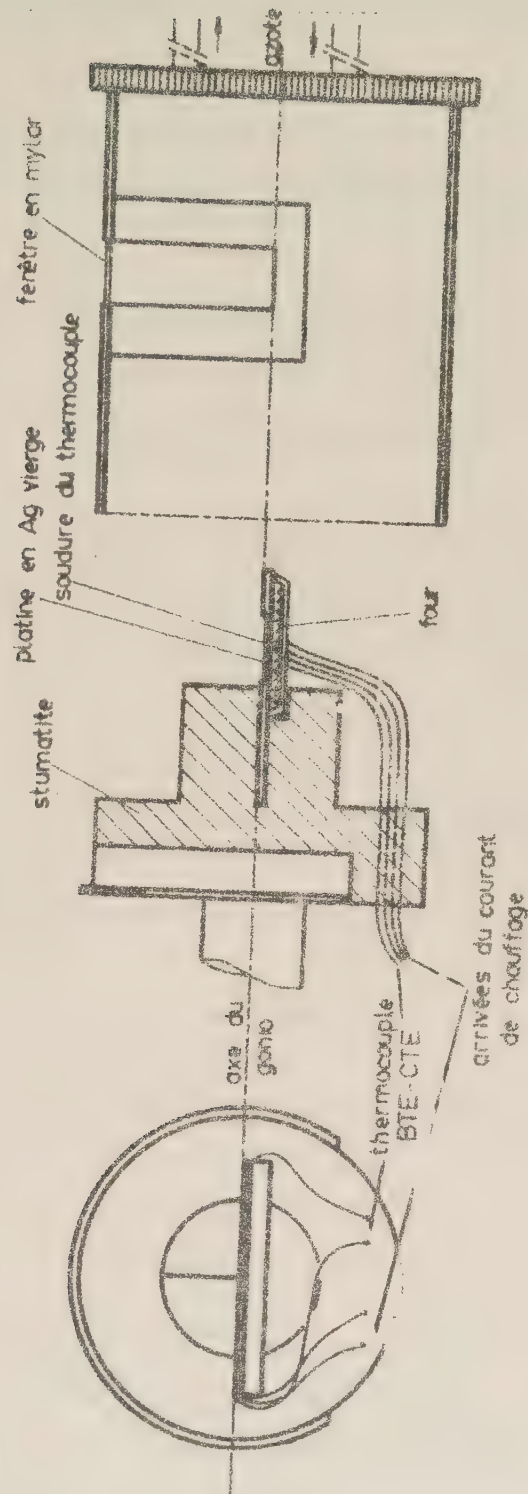
La poudre, finement broyée et homogénéisée, est tamisée à 50-80 μ , puis placée sur un porte-échantillon d'acier inoxydable et recouverte de mylar adhésif qui assure l'étanchéité pendant la manipulation.

L'examen radiocristallographique est effectué à l'aide d'un ensemble de diffractométrie PHILIPS Type PW 1010, équipé d'un goniomètre PW 1050/25 et d'une baie de comptage PW 1051. La radiation utilisée est $\text{Cu K}_{\alpha}^{\circ}$ ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$).

Mesures à température élevée :

Le goniomètre est équipé d'un four (figure 19), déjà décrit dans la thèse de SEBAOUN (73). La platine porte-échantillon est une plaquette d'argent vierge comportant un évidement parallélépipédique, destiné à recevoir la poudre. Sous la platine, au centre de ce logement, est placée la soudure d'un thermocouple en alliage BTE et CTE, constitué de fils de 1/16 mm de diamètre. L'isolement électrique est assuré par des lamelles de mica. L'élément chauffant est bobiné sur une plaquette de mica ; il est maintenu contre la platine par une lame d'argent.

L'ensemble est fixé sur un support réfractaire en "stumatite" solidaire de l'axe du goniomètre. Il est amovible, ce qui permet un remplissage en boîte à gants. Un couvercle en acier inoxydable complète le tout. Il comporte une fenêtre de mylar adhésif et porte deux ajutages destinés à assurer un balayage d'azote.



Four construit pour le
goniomètre PW 1050

IV - IDENTIFICATION DES PHASES SOLIDES D'UN SYSTEME

L'identification des phases solides qui se manifestent est souvent aisée mais elle constitue parfois un des problèmes les plus difficiles que l'on puisse rencontrer au cours de l'établissement d'un diagramme.

Il est souvent nécessaire d'utiliser plusieurs méthodes complémentaires, la nature et la composition de la phase solide ne pourront être affirmées que dans la mesure où les résultats se recourent.

Dans le présent travail, nous avons fait appel à plusieurs techniques expérimentales dont certaines se sont révélées à l'usage peu pratiques dans les cas étudiés et ne sont citées que pour mémoire.

a - dans les systèmes binaires :

Les phases solides ont été identifiées :

- par analyse thermique, en traçant les diagrammes de TAMMANN des paliers d'invariance.
- par mesures de solubilité : en général, le résidu reste imprégné d'une quantité importante de solution saturée. Pour définir la composition de la phase solide, on peut éliminer la solution saturée soit par essorage, dans la mesure où cette opération ne dénature pas les cristaux, soit en prélevant un cristal suffisamment gros pour permettre une analyse précise.

On peut aussi évaluer la quantité de solution qui imprègne les cristaux. Pour cela, on effectue une mesure de solubilité en présence d'une trace d'impureté radioactive. Une comparaison de l'activité de la solution saturée, du mélange global et du résidu permet de calculer la quantité de solution qui imprègne les cristaux.

Le choix du traceur est fondamental : il ne doit pas être entraîné ou adsorbé par le précipité cristallin et l'activité doit être suffisante pour qu'elle puisse être mesurée avec précision.

Autant que possible, la période de l'élément radioactif doit être assez longue pour que la correction, liée à la variation d'activité, soit faible.

La méthode de solubilité avec addition d'une impureté radioactive a été appliquée à l'étude des hydrates riches en sel (RbF , H_2O et 3 RbF , H_2O) du système $\text{RbF}-\text{H}_2\text{O}$ mais n'a pas conduit à des résultats probants (erreur trop importante sur la composition du solide).

- par gravimétrie isotherme ou à température linéairement croissante (méthodes dynamiques).
- par étude isotherme de la variation des propriétés d'un mélange en fonction de la composition. Nous avons fait appel à la pression de vapeur et au spectre de Rayons X (méthodes statiques).

Dans la figure 20 (exemple théorique) qui résume les méthodes d'identification utilisées au cours de ce travail, le diagramme des équilibres liquide-solide du système est représenté en même temps que la pression de vapeur, les rapports I/I_0 relatifs aux différentes raies du spectre, le diagramme de TAMMANN et une courbe de thermogravimétrie.

b - dans les systèmes ternaires :

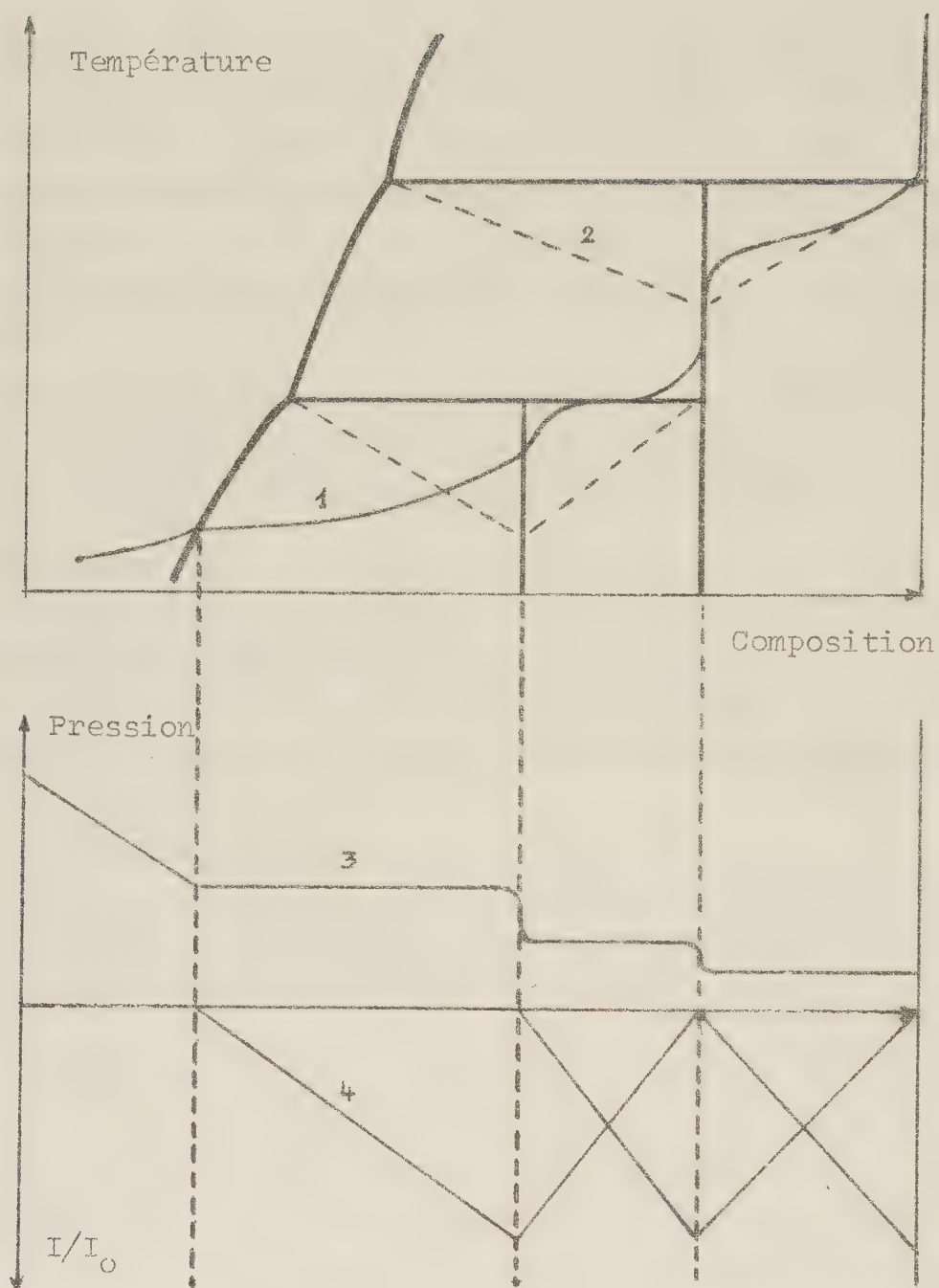
Nous avons fait appel à la méthode des "ensembles", proposée par CHRETIEN (72) et à la méthode des "restes" de SCHREINEMAKERS (71).

Toutes deux reposent sur le fait que le diagramme d'équilibre, le point "solution" (S), le point "ensemble" (E) et le point "reste" (R) sont alignés soit avec le point figuratif de l'espèce chimique en équilibre (A) ou (B), soit avec un point dit "invariant" (I) lorsque deux solides coexistent (figure 21).

Le point "ensemble" correspond à la composition globale du mélange déterminée lors de sa préparation.

Le point "solution" correspond à la solution saturée.

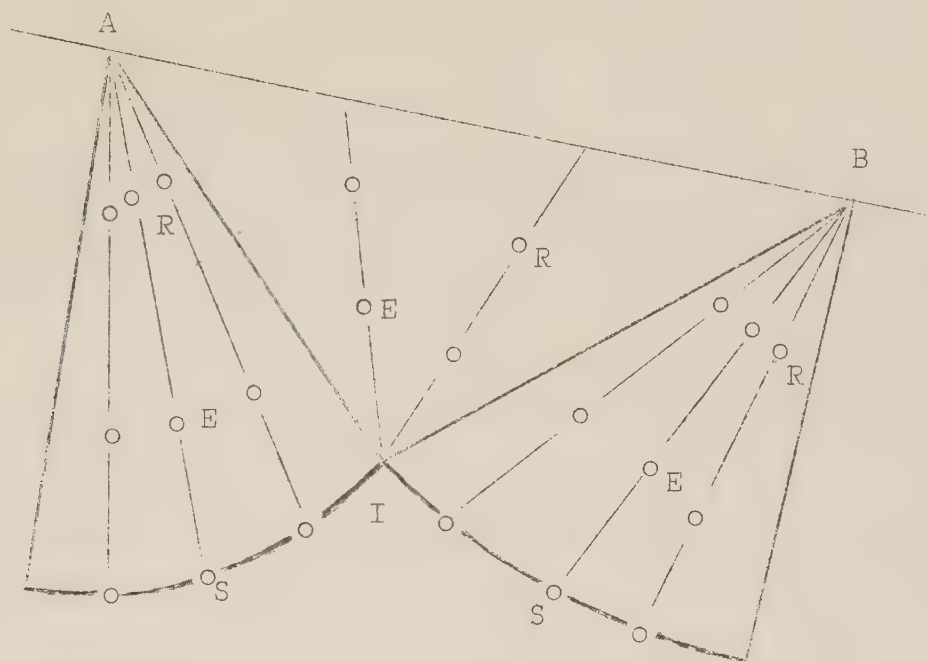
Le point "reste" représente la composition du résidu obtenu après prélèvement du liquide. Ce résidu est constitué de



- 1 - Thermogravimétrie
- 2 - Diagramme de TAMMANN
- 3 - Pression de vapeur
- 4 - Etude radiocristallographique

- Figure 20 -

cristaux plus ou moins imprégnés d'eau-mère : sa composition sera d'autant plus proche de celle de l'espèce chimique cristallisée qu'il aura été mieux essoré.



- Figure 21 -

On appelle "invariant" ou "solution invariante" pour une température et une pression fixées, une solution en équilibre avec deux phases solides. Sa composition est constante, puisque la variance du système est alors nulle.

Dans la méthode des "ensembles", la composition de la phase solide est déterminée à partir du point "solution" et du point "ensemble". Dans la méthode des "restes", on utilise les points "solution" et "reste". Théoriquement, ces deux techniques sont susceptibles de fournir des résultats avec une même précision. L'utilisation des "ensembles" est un peu plus rapide puisqu'elle dispense de prélever et de doser le "reste".

C H A P I T R E I I

LES SYSTEMES BINAIRES MF-T1F

Généralités

Ces systèmes n'ont fait l'objet d'aucune publication antérieure. Leurs diagrammes représentatifs sont simples. Néanmoins, leur étude a présenté quelques difficultés d'ordre expérimental dues à la volatilité et à l'instabilité du fluorure de thallium à chaud. Ce composé fond à 327°C (74)(75) et bout à 655°C (76), mais sa tension de vapeur est déjà importante dès 350°C ; par chauffage en tube ouvert, il se décompose très rapidement et l'on observe des dépôts à aspect métallique à l'intérieur des tubes laboratoire.

De plus, les densités du fluorure de thallium et des fluorures alcalins sont très différentes ce qui favorise les ségrégations à l'intérieur des tubes laboratoire.

Enfin, les mélanges étudiés sont très corrosifs.

Toutes ces raisons nous ont amené à utiliser des tubes laboratoire étanches, en argent, munis d'un dispositif d'agitation alternative, décrits dans le chapitre I.

L'appareillage d'analyse thermique ainsi constitué nous a permis de remédier, de façon convenable, aux phénomènes de décomposition et de ségrégation précédemment cités. Néanmoins, sa sensibilité était limitée en raison de la capacité calorifique importante des tubes ainsi réalisés : il ne convenait pas à l'étude des phénomènes thermiques de faible importance, tels que la transformation de TlF. Cette étude a donc été faite à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel PERKIN-ELMER, de modèle DSC 1.

Les diagrammes représentatifs de ces systèmes montrent une évolution régulière lorsqu'on passe du fluorure de lithium au fluorure de césium.

1°) - Le système TlF-LiF :

LiF fond à 848°C (77). TlF fond à 327°C et subit une transformation allotropique à 81°C (78).

Le liquidus du système comporte deux branches se coupant au point eutectique. Celui-ci a pour coordonnées: 4 moles pour cent de LiF et 320°C.

Dans le binaire, le palier de transition de TlF se retrouve à 81°C, ce qui permet d'affirmer qu'il n'y a pas de zone de cristaux mixtes faisant intervenir la phase terminale TlF.

L'étude thermodynamique de la courbe de liquidus permet de montrer également qu'aucune zone de cristaux mixtes ne se manifeste au voisinage de LiF.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le Tableau 2.

Le diagramme représentatif est porté figure 22.

2°) - Le système TlF-NaF :

Le fluorure de sodium fond à 995°C (79)(80).

Le liquidus du système comporte deux branches se coupant au point eutectique qui a pour coordonnées 3 moles pour cent de NaF et 322°C.

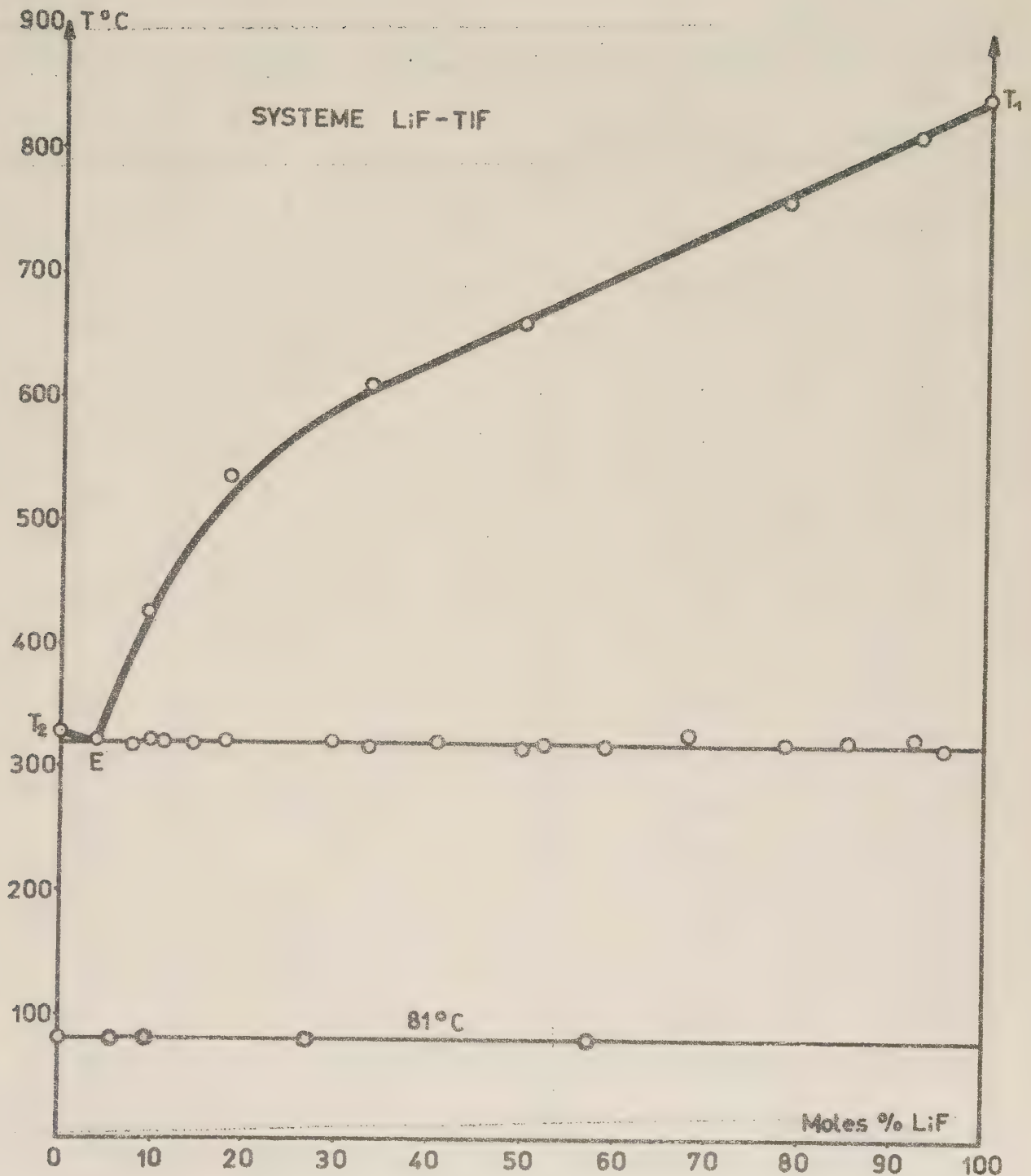
L'abaissement en température à 75,5°C du palier de transformation de TlF permet de présumer l'existence, dans un domaine réduit, de solutions solides entre les phases α et β de TlF et le fluorure de sodium.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 3 et le diagramme est représenté figure 23.

T A B L E A U 2

Système TlF-LiF

Concentration LiF % pondéral	Concentration LiF % molaire	Transition T°C	Eutectique T°C	Liquidus T°C
0,00	0,00	81		327
0,49	4,06	"		324
0,93	7,52	"	319	
1,20	9,47	"	322	425
1,48	11,40	"	322	
1,91	14,35	"	318	
2,54	18,30	"	322	535
4,68	29,68	"	324	
5,48	33,26	"	317	612
7,47	40,90	"	324	
10,40	49,76	"	317	661
11,41	52,50	"	322	
14,49	59,10	"	317	
19,38	67,30	"	327	
30,22	78,80	"	324	763
40,43	85,40	"	325	
58,70	92,40	"	326	816
69,81	95,50	"	318	
100,00	100,00			848

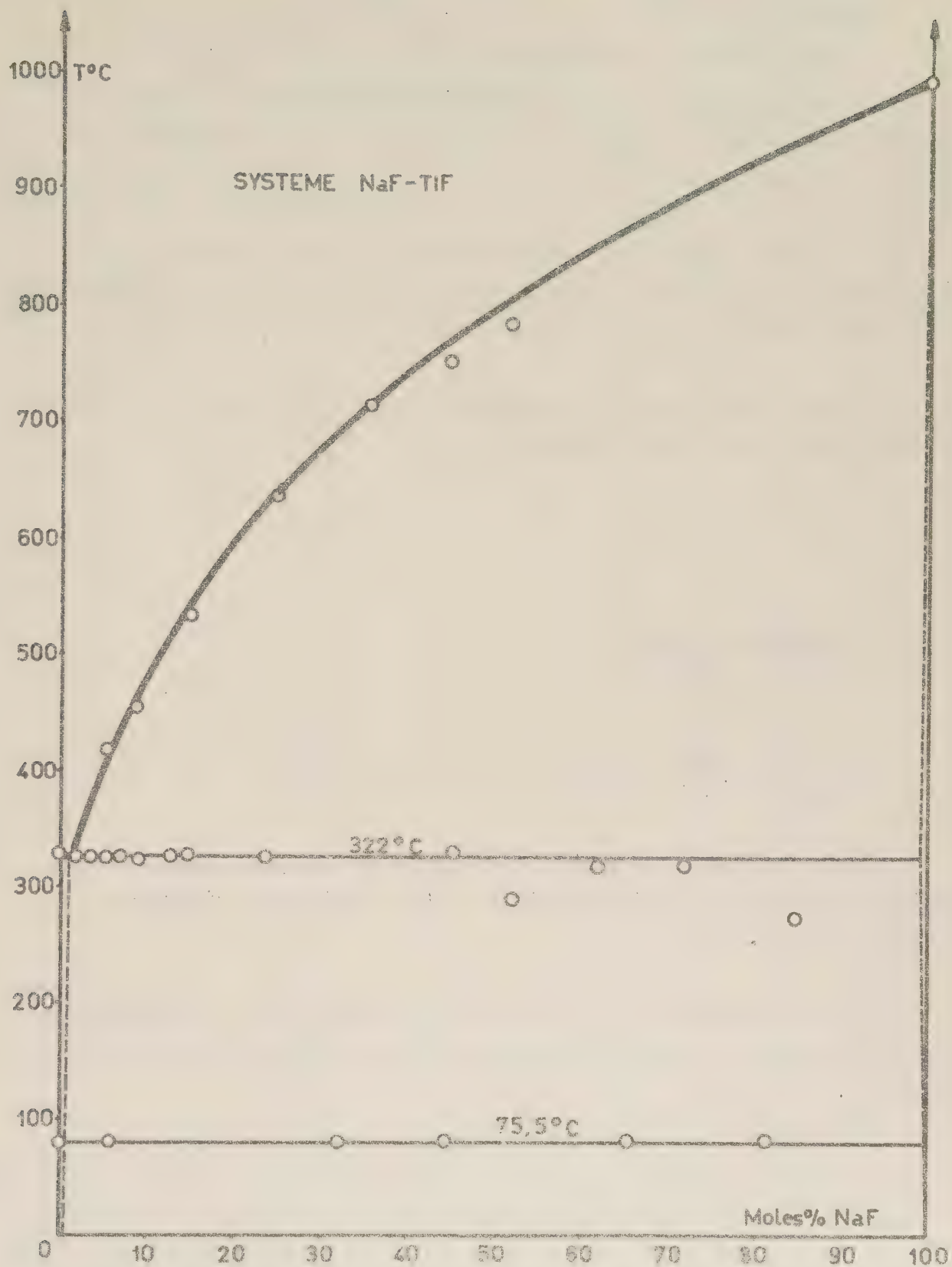


- Figure 22 -

T A B L E A U 3

Système TlF-NaF

Concentration NaF % pondéral	Concentration NaF % molaire	Eutectoïde T°C	Eutexie T°C	Liquidus T°C
0,00	0,00			327
0,49	2,55	75,5		325
0,64	3,33	"	325	377
1,00	5,13	"	326	
1,20	6,79	"	324	418
1,83	9,00	"	323	454
2,68	12,81	"	326	
3,05	14,32	"	327	536
5,46	23,52	"	326	
5,84	24,80	"	324	635
9,45	35,71	"		716
13,12	44,55	"	330	754
16,96	52,00	"		785
23,57	62,10	"	319	
33,23	72,57	"	319	
50,98	84,69	"		
100,00	100,00			995



3°) - Le système TlF-KF :

Le fluorure de potassium fond à 856°C (81).

On retrouve la courbe de liquidus composée de deux branches, sécantes au point d'eutexie dont les coordonnées sont 314°C et 5,2 moles % KF.

L'abaissement en température à 76°C du palier eutectoïde permet de présumer, comme dans le cas précédent, l'existence d'une zone terminale de cristaux mixtes.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 4 et le diagramme est représenté figure 24.

4°) - Le système TlF-RbF :

Le fluorure de rubidium fond à 796°C (82)(83).

Le diagramme représentatif du système présente un point d'eutexie situé à 304°C et 12,6 moles % RbF.

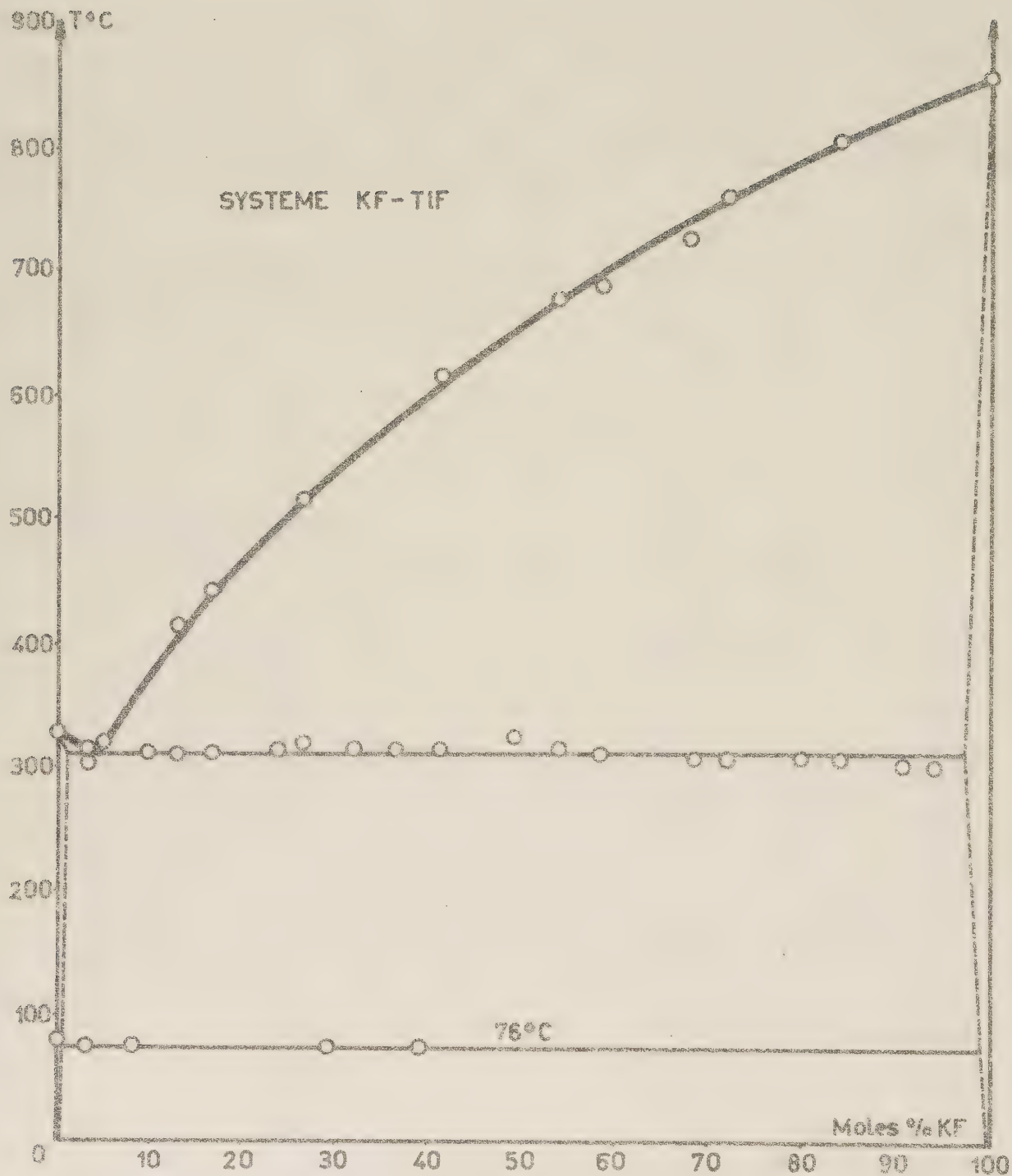
Le palier eutectoïde est situé à 71°C, ce qui indique l'existence d'une solution solide à l'extrémité du diagramme relative à TlF.

Les résultats de l'analyse thermique sont consignés dans le tableau 5 et le diagramme représentatif est reporté figure 25.

T A B L E A U 4

Système TlF-KF

Concentration KF % pondéral	Concentration KF % molaire	Eutectoïde T°C	Eutexie T°C	Liquidus T°C
0,00	0,00			327
0,98	,3,66	76	308	315
1,03	5,00	"		321
2,27	9,50	"	313	
3,79	13,14	"	310	414
4,25	17,00	"	312	442
7,55	23,89	"	315	
8,71	26,84	"	320	518
10,54	32,00	"	316	
12,81	36,09	"	315	
15,35	41,50	"	317	616
19,46	48,50	"	324	
23,34	53,93	"	318	678
26,09	57,50	"	313	687
34,61	67,06	"	307	728
40,06	72,00	"	307	761
51,65	80,00	"	307	
57,62	83,94	"	305	803
64,74	87,58	"	301	
79,96	93,90	"	301	
100,00	100,00			856

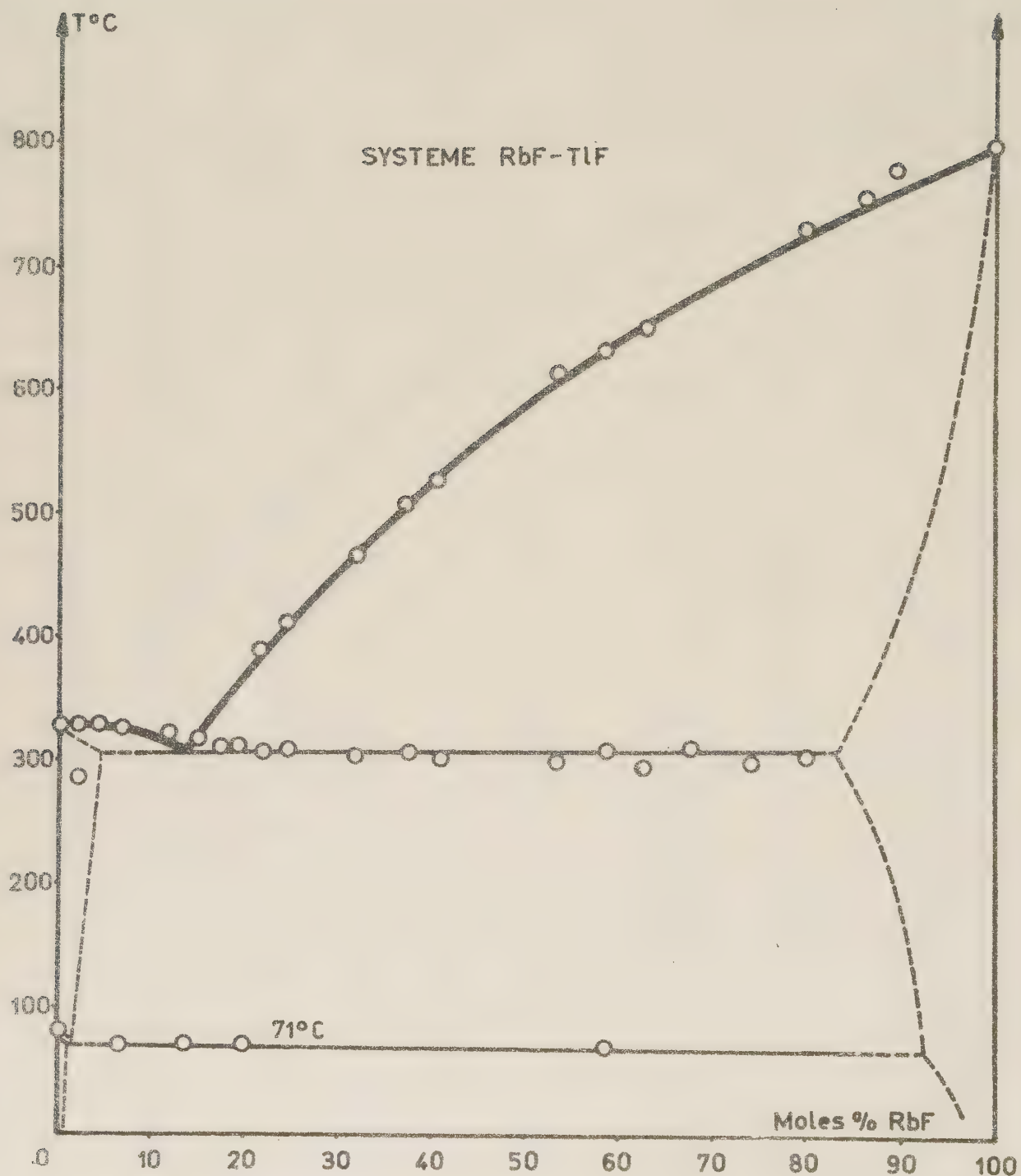


- Figure 24 -

T A B L E A U 5

Système TlF-RbF

Concentration RbF % pondéral	Concentration RbF % molaire	Eutectoïde T°C	Eutexie T°C	Liquidus T°C
0,00	0,00			327
1,00	2,11	71		327
2,04	4,26	"		326
3,57	7,32	"		324
5,93	11,88	"		318
7,51	14,79	"		315
9,03	17,51	"	312	
9,94	19,10	"	314	396
11,82	22,25	"	304	388
13,02	24,2	"	310	411
18,10	32,07	"	304	466
22,09	37,75	"	307	508
24,49	40,93	"	300	527
35,28	53,80	"	300	612
40,06	58,84	"	307	632
43,67	62,35	"	295	650
49,48	67,69	"	307	
57,56	74,30	"	297	
65,91	80,52	"	304	730
68,01	83,52	"		754
73,27	88,50	"		775
100,00	100,00			796



- Figure 25 -

5°) - Le système TlF-CsF :

Le fluorure de césium fond à 711°C (84). Ce système se singularise des précédents par l'existence d'un composé entre TlF et CsF. On retrouve, néanmoins, un point d'eutexie entre ce composé et TlF ayant pour coordonnées : 286,5°C et 23,8 moles % CsF. Le composé donne également lieu à une péritexie à 336°C.

On note enfin la présence d'un palier eutectoïde à 78°C qui semble indiquer la présence d'une zone de cristaux mixtes, entre l'espèce nouvelle et TlF.

Les résultats obtenus par analyse thermique sont consignés dans le Tableau 6 et le diagramme est représenté figure 26.

Mise en évidence du composé TlF, CsF

L'analyse thermique permet déjà de mettre en évidence l'existence du composé au voisinage de TlF-CsF. On observe, en effet, que les accidents correspondant au palier d'eutexie diminuent nettement d'intensité et sont abaissés en température au-delà de cette composition.

De même, le palier eutectoïde (78°C) observé au calorimètre DSC 1 disparaît totalement au-delà de cette composition.

Néanmoins, pour confirmer l'existence de ce composé, nous avons procédé à une étude aux Rayons X, à 220°C.

a - Etude des corps purs

Nous avons, tout d'abord, examiné les spectres de Rayons X des produits purs CsF et TlF.

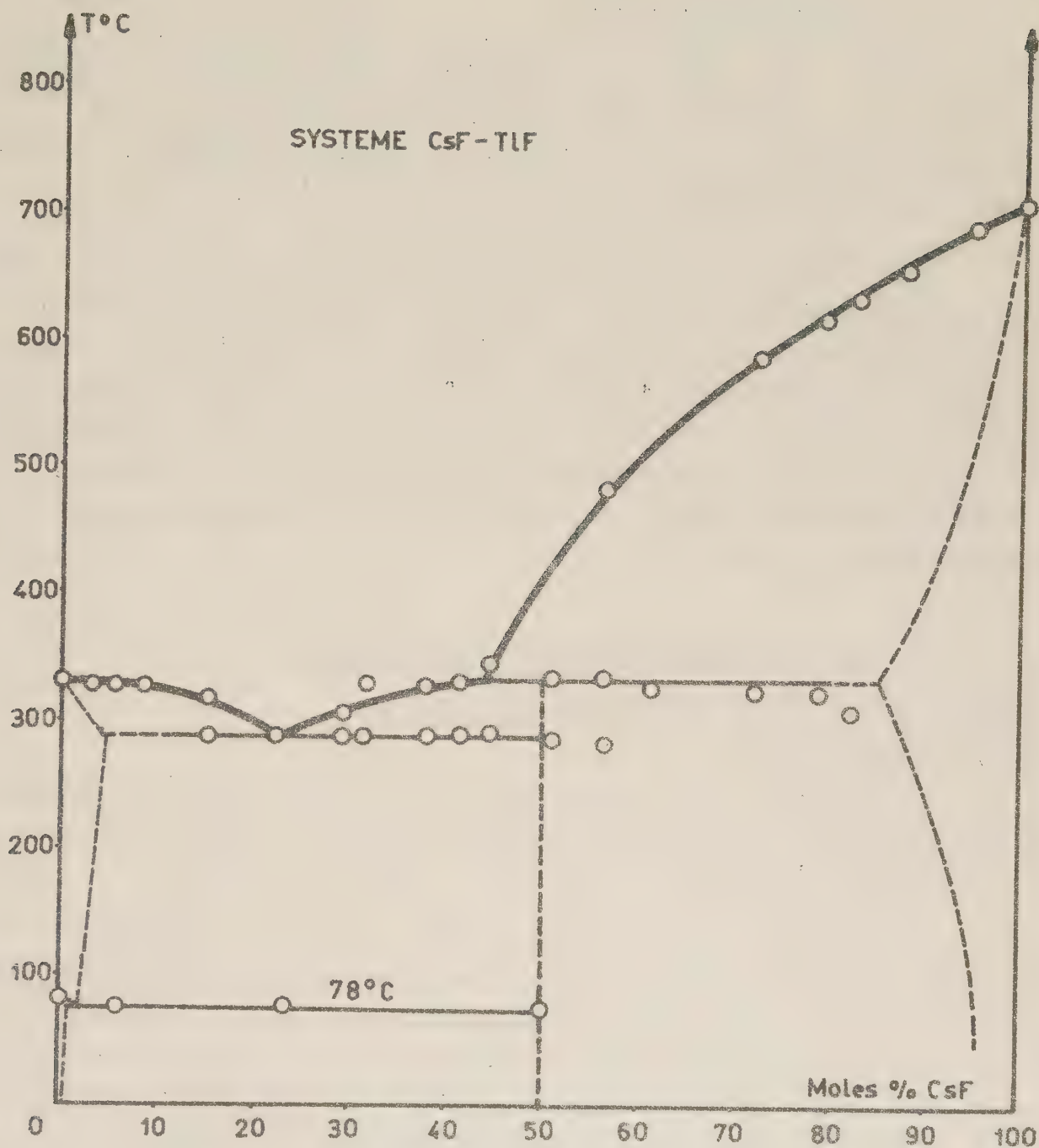
CsF cristallise dans le système cubique à faces centrées ; son paramètre de maille est $a_0 = 6,008 \text{ \AA}$ à 25°C.

Au-dessus de sa température de transformation (81°C), TlF cristallise dans le système quadratique, dérivé du cubique à faces centrées. Ses dimensions de maille sont $a_0 = 3,771 \text{ \AA}$ et $c_0 = 6,115 \text{ \AA}$ à 135°C, avec un rapport $c_0/a_0 = 1,621$ (86).

T A B L E A U 6

Système TlF-CsF

Concentration CsF % pondéral	Concentration CsF % molaire	Eutectoïde T°C	Eutexie T°C	Péritexie T°C	Liquidus T°C
0,00	0,00				327
2,04	2,96	78			326
3,06	4,44	"			325
6,00	8,58	"			324
11,55	16,11	"	286		308
16,82	22,90	"			290
21,67	28,80	"	285		302
23,40	31,01	"	288		327
28,65	37,10	"	287		328
32,68	41,60	"	287		330
35,38	44,60	"	290		344
41,68	51,20		285	336	
47,03	56,60		278	333	485
53,01	62,30			327	
63,48	71,87			325	588
71,87	78,97			323	621
75,59	81,90			309	637
82,91	87,69				659
93,00	95,10				694
100,00	100,00				711



- Figure 26 -

Les spectres de ces deux espèces ont donc été déterminés à 220°C et nous avons procédé au repérage des raies homologues (111, 200, 220, 222 ...).

b - Etude des mélanges

Nous avons examiné, à 220°C, les spectres de Rayons X de trois mélanges : l'un, pour une composition correspondant sensiblement à celle du composé CsF, TlF (50,03 moles % CsF), les deux autres étant situés de part et d'autre de cette composition, respectivement à 41,65 moles % de CsF et 70,21 moles % CsF.

Les échantillons préparés par mélange des constituants sont fondus puis refroidis rapidement jusqu'à la température ambiante. Ils sont alors broyés finement, en boîte à gants, à l'abri de l'humidité et maintenus à l'étuve à 220°C pendant 10 jours. Ce traitement thermique favorise la diffusion des ions dans le solide et la cristallisation mais entraîne un grossissement des grains. Les échantillons sont donc à nouveau broyés avant enregistrement des spectres de diffraction.

c - Essai d'interprétation des résultats

α. Mélange situé entre TlF pur et TlF, CsF :

(41,65 moles % CsF)

On constate qu'il n'existe plus de raies relatives à CsF. De plus, les raies de TlF sont déplacées, ce qui permet de confirmer l'existence d'une solution solide de type $Tl_{1-x}Cs_xF$.

On remarque de plus l'apparition de tout un système de raies supplémentaires qui pourraient correspondre au composé CsF-TlF. Mais ces raies sont beaucoup plus larges et les sommets sont moins bien définis que pour les corps purs. Ceci laisse supposer l'existence de phases de diffusion hors équilibre, de composition mal définie, malgré le traitement thermique effectué au préalable.

β. Mélange situé entre CsF pur et le composé CsF, TlF :

(70,21 moles % CsF)

Sur ce diagramme, on n'observe plus les raies de TlF pur et on constate, comme précédemment que les raies de CsF sont

légèrement déplacées, ce qui laisse supposer l'existence d'une solution solide de la forme $Tl_x, Cs_{1-x}F$.

On retrouve, là aussi, un spectre de raies supplémentaires, aux sommets mal définis, pour les mêmes raisons que celles déjà exposées.

γ. Mélange correspondant au composé CsF, TlF :

(50,03 moles % CsF)

Là encore, les raies obtenues sont des amas qui semblent correspondre à des spectres de phases de diffusion hors équilibre. On ne retrouve ni les raies de CsF, ni les raies de TlF pur.

Malgré tous les traitements thermiques, les spectres restent très touffus et de qualité insuffisante pour nous permettre de tirer des conclusions précises quant à l'existence du composé TlF, CsF.

C H A P I T R E I I I

LES SYSTEMES BINAIRES MF-H₂O

A - SYSTEME EAU-FLUORURE DE LITHIUM

LiF est pratiquement insoluble dans l'eau. PAYNE (23) a cependant effectué quelques mesures de solubilité. Elles sont groupées dans le tableau suivant :

T A B L E A U 7

Système LiF-H₂O
Equilibres liquide-solide

Température °C	Solubilité de LiF	
	g %	moles %
0	0,120	0,083
25	0,132	0,091
35	0,135	0,093

B - SYSTEME EAU-FLUORURE DE SODIUM

Equilibres liquide-solide :

TANANAEV (30) et PAYNE (23) ont déjà fourni des valeurs de la solubilité de NaF à différentes températures. Plus récemment, GUIOT (31) a effectué quelques mesures isolées.

Nous avons repris l'étude de la branche NaF en mesurant les solubilités par la méthode de disparition des cristaux.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 8. Ils concordent exactement avec ceux de la bibliographie.

Le diagramme se compose de deux branches : l'une de glace et l'autre de sel anhydre ; il présente un eutectique à - 3,5°C de composition 3,96g% de NaF. Au-dessus de ce point, la solubilité du sel augmente très lentement à mesure que la température s'élève.

T A B L E A U 8

Système $\text{NaF-H}_2\text{O}$
Equilibres liquide-solide

Température °C	Solubilité de NaF		Phase solide
	g %	moles %	
- 1,2	1,01	0,43	glace
- 2,2	2,69	1,17	"
- 2,7	4,00	1,75	NaF anhydre
+ 3,1	3,91	1,71	"
+ 24,8	4,05	1,77	"
+ 42,4	4,06	1,78	"
+ 58,7	4,07	1,78	"
+ 78,6	4,11	1,80	"
+ 88,0	4,10	1,80	"

Equilibres liquide-vapeur :

Le diagramme a été établi sous la pression atmosphérique, jusqu'à la composition de la solution saturée. Les températures sont définies au 1/100°C et les concentrations à 0,01 %.

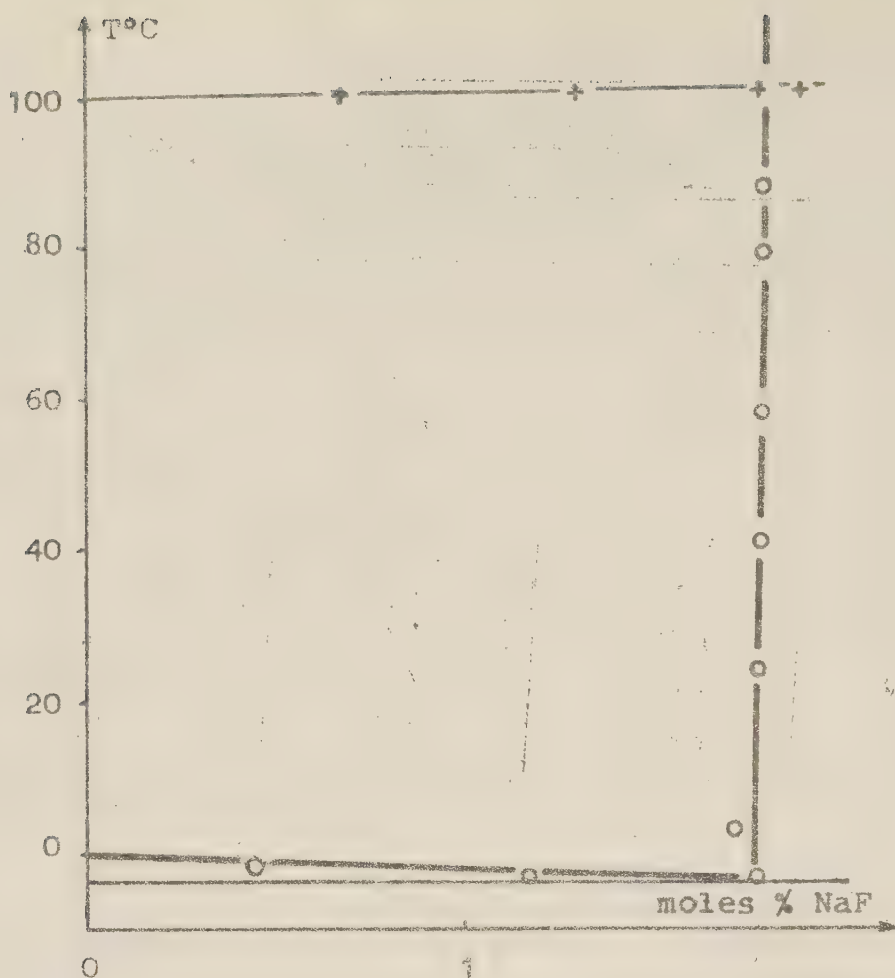
Les valeurs numériques sont portées dans le tableau 9.

T A B L E A U 9

Système $\text{NaF-H}_2\text{O}$
Equilibres liquide-vapeur

Concentration NaF		Point d'ébullition °C sous 760 mm Hg
g %	moles %	
1,54	0,66	100,34
2,98	1,29	100,74
4,21	1,88	101,06
8,16	3,66	101,06

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans la figure 27.



Système NaF - H₂O

o Mesures de solubilité
+ Mesures d'ébulliométrie

- Figure 27 -

C - SYSTEME EAU-FLUORURE DE POTASSIUM

Equilibres liquide-solide :

L'étude du système binaire eau-fluorure de potassium a fait l'objet de nombreuses déterminations (33)(34)(35)(36)(37).

YATLOV et POLYAKOVA (38) ont tracé de façon complète le diagramme des équilibres liquide-solide jusqu'au point d'ébullition de la solution saturée sous la pression atmosphérique.

URUSOVA et RAVICH (39) ont prolongé la courbe de liquidus jusque vers 500°C par des mesures de solubilité sous pression. Les résultats de ces auteurs sont rassemblés dans le tableau de l'appendice 1.

Les points caractéristiques du système sont consignés dans le tableau 10 et le diagramme est représenté figure 28.

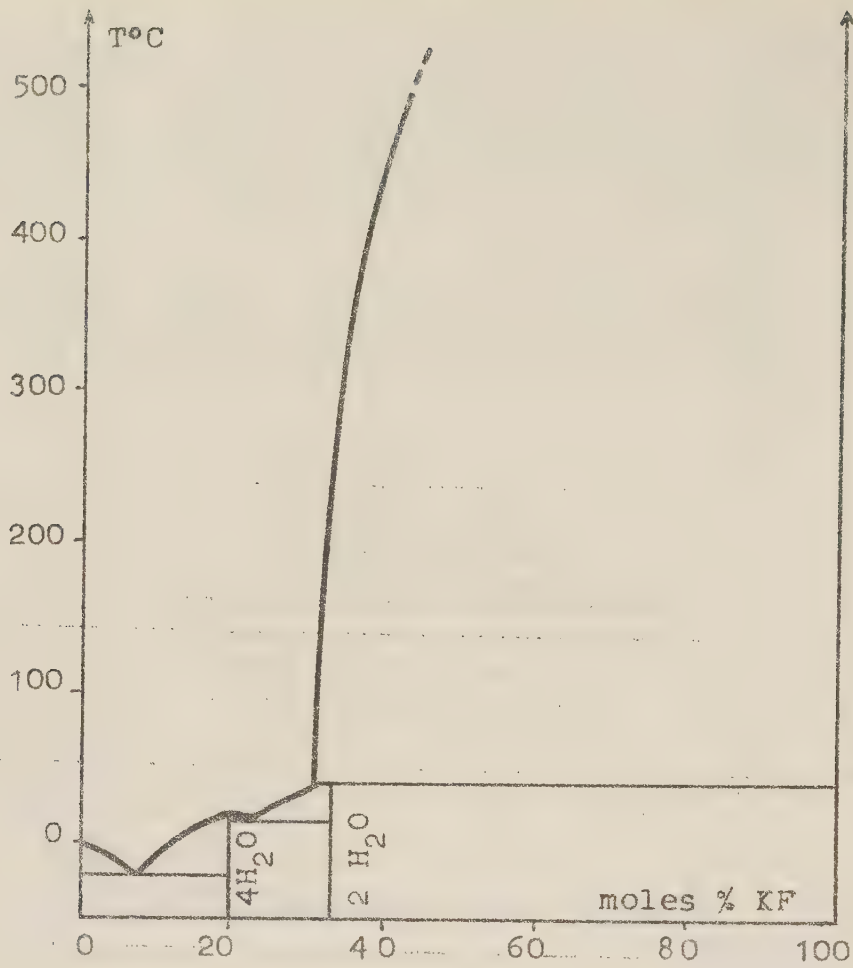
T A B L E A U 10
Système KF-H₂O
Equilibres liquide-solide

Nature	T°C	Concentration KF		Phases solides
		g %	moles %	
Eutexie	- 21,8	21,5	7,83	glace - KF, 4 H ₂ O
Eutexie	17,7	47,7	22,06	KF, 4H ₂ O - KF, 2 H ₂ O
Péritexie	40,0	58,0	30,00	KF, 2 H ₂ O - KF

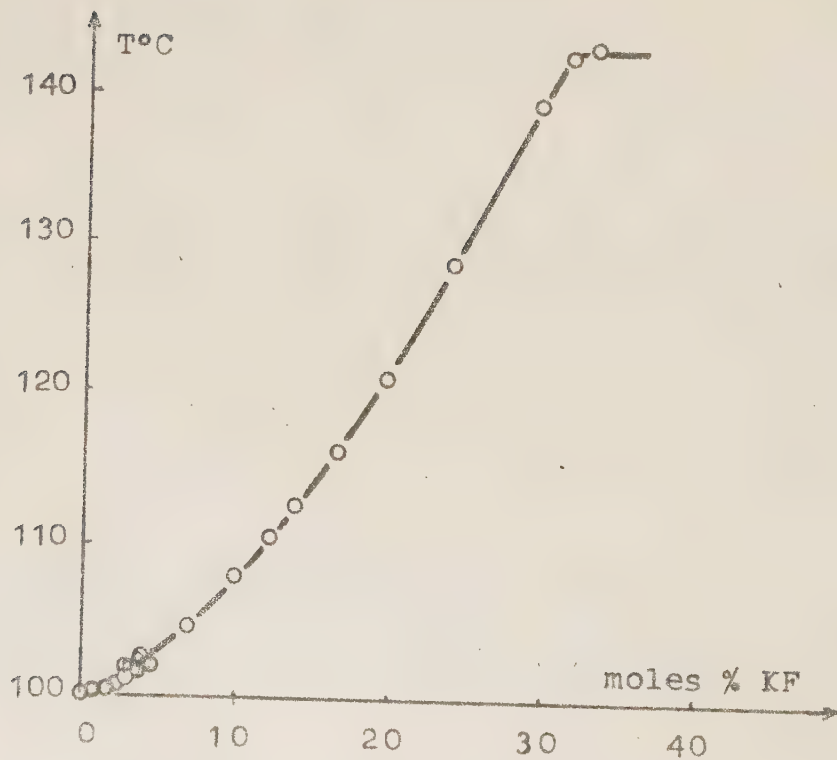
Equilibres liquide-vapeur :

Nous n'avons pas repris l'étude des équilibres liquide-solide du système. Par contre, nous avons tracé la courbe d'ébullition des solutions aqueuses de fluorure de potassium sous la pression atmosphérique.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 11 et la courbe d'ébullition est représentée figure 29. Elle rencontre la courbe de liquidus du système en un point de composition 31,49 moles % de fluorure de potassium (59,7 g % KF). La température d'ébullition de la solution saturée, sous la pression atmosphérique est alors de 142,6°C.



Système KF - H₂O
- Figure 28 -



Système KF-H₂O - Courbe d'ébullition
- Figure 29 -

T A B L E A U 11

Système KF-H₂O
Equilibres liquide-vapeur

Concentration KF		Point d'ébullition °C sous 760 mm Hg
g %	moles %	
2,29	0,72	100,21
4,03	1,28	100,72
5,65	1,82	100,95
6,26	2,03	101,08
9,37	3,10	101,80
9,97	3,32	101,98
11,22	3,77	102,25
18,93	6,75	105,47
26,87	10,23	107,85
31,59	12,53	110,13
34,59	14,09	112,39
38,93	16,51	116,30
44,52	19,93	121,20
50,43	23,99	128,50
57,34	29,43	138,90
59,85	31,63	142,50
61,72	33,35	142,60

D - SYSTEME EAU-FLUORURE DE RUBIDIUM

Aucune étude du système n'a été faite antérieurement. Cependant, deux hydrates, $2 \text{ RbF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ et $3 \text{ RbF}, \text{ H}_2\text{O}$, avaient été signalés par de FORCRAND (37). Une partie des résultats de cette étude a fait l'objet de deux publications (87)(88). Le diagramme d'équilibres liquide-solide est représenté dans les figures 30, 31 et 32.

La courbe de liquidus a été établie jusqu'à 225°C par mesures de solubilité. Les valeurs numériques obtenues sont données dans le tableau 12.

Six hydrates se manifestent, dont quatre correspondent à des espèces chimiques nouvelles. Ce sont : $\text{RbF}, 4 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{RbF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{RbF}, 2 \text{ H}_2\text{O}$; $2 \text{ RbF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{RbF}, \text{ H}_2\text{O}$ et $3 \text{ RbF}, \text{ H}_2\text{O}$.

T A B L E A U 12

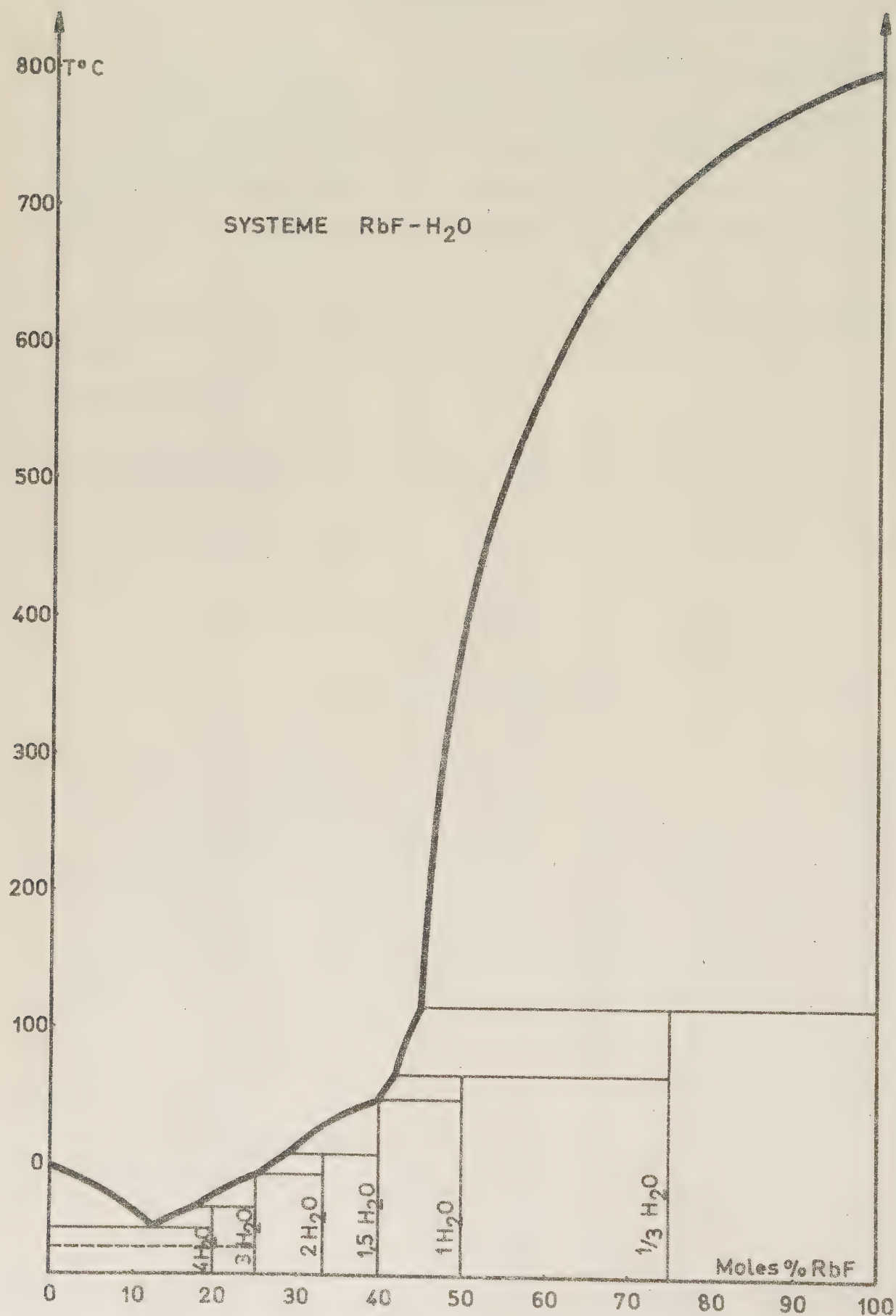
Système $\text{RbF}-\text{H}_2\text{O}$
Mesures de solubilités

Température $^\circ\text{C}$	Solubilité RbF		Phase solide
	g %	moles %	
- 4,4	14,35	2,80	glace
- 7,5	19,04	3,89	"
- 11,7	24,54	5,30	"
- 16,5	29,25	6,64	"
- 20,9	32,88	7,78	"
- 25,2	35,46	8,64	"
- 27,0	36,92	9,16	"
- 35,0	40,75	10,59	"
- 43,0	44,04	11,94	"
- 45,5	47,39	13,43	"
- 38,5	52,51	16,00	$\text{RbF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ métastable

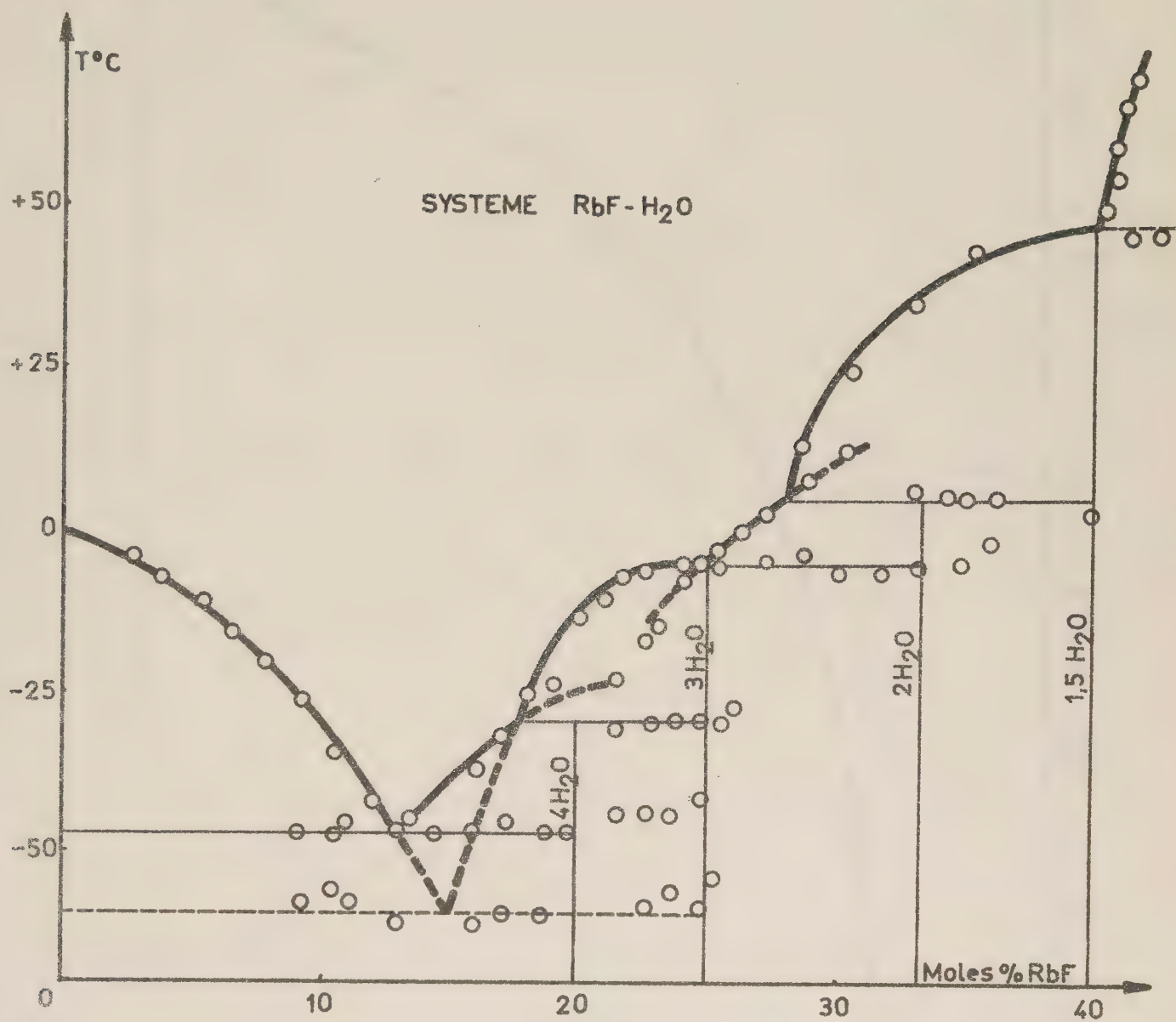
T A B L E A U 12
(suite)

Température °C	Solubilité RbF		Phase solide
	g %	moles %	
- 32,5	54,20	16,93	RbF, 4 H ₂ O
- 26,4	56,08	18,02	RbF, 4 H ₂ O métastable
- 24,8	57,74	19,05	" " "
- 13,3	59,07	19,90	RbF, 3 H ₂ O
- 10,5	60,54	20,90	" "
- 23,2	61,39	21,50	RbF, 2 H ₂ O métastable
- 7,7	61,60	21,65	RbF, 3 H ₂ O
- 16,6	62,89	22,59	RbF, 2 H ₂ O métastable
- 6,9	62,89	22,59	RbF, 3 H ₂ O
- 15,0	63,59	23,10	RbF, 2 H ₂ O métastable
- 7,9	64,64	23,95	" " "
- 5,3	64,64	23,95	RbF, 3 H ₂ O
- 5,3	65,42	24,58	" "
- 3,4	66,28	25,29	RbF, 2 H ₂ O
- 0,3	67,25	26,13	" "
+ 2,2	68,37	27,13	" "
+ 12,7	69,87	28,54	2 RbF, 3 H ₂ O
+ 24,2	71,85	30,54	" "
+ 35,6	73,93	32,82	" "
+ 43,9	75,95	35,23	" "
+ 45,6	80,55	41,64	2 RbF, 3 H ₂ O métastable
+ 50,0	79,67	40,30	3 RbF, 2 H ₂ O (?)
+ 55,0	79,97	40,75	" "
+ 60,0	79,96	40,75	" "
+ 66,0	80,18	41,07	" "
+ 70,0	80,47	41,51	3 RbF, H ₂ O
+ 90,0	81,60	43,31	" "
+100,0	81,92	43,84	" "
+125,0	81,80	43,64	RbF anhydre
+150,0	81,96	43,90	" "
+175,0	82,04	44,04	" "
+225,0	82,50	44,82	" "
+520,0*	87,77	55,20	" "
+670,0*	92,61	68,35	" "

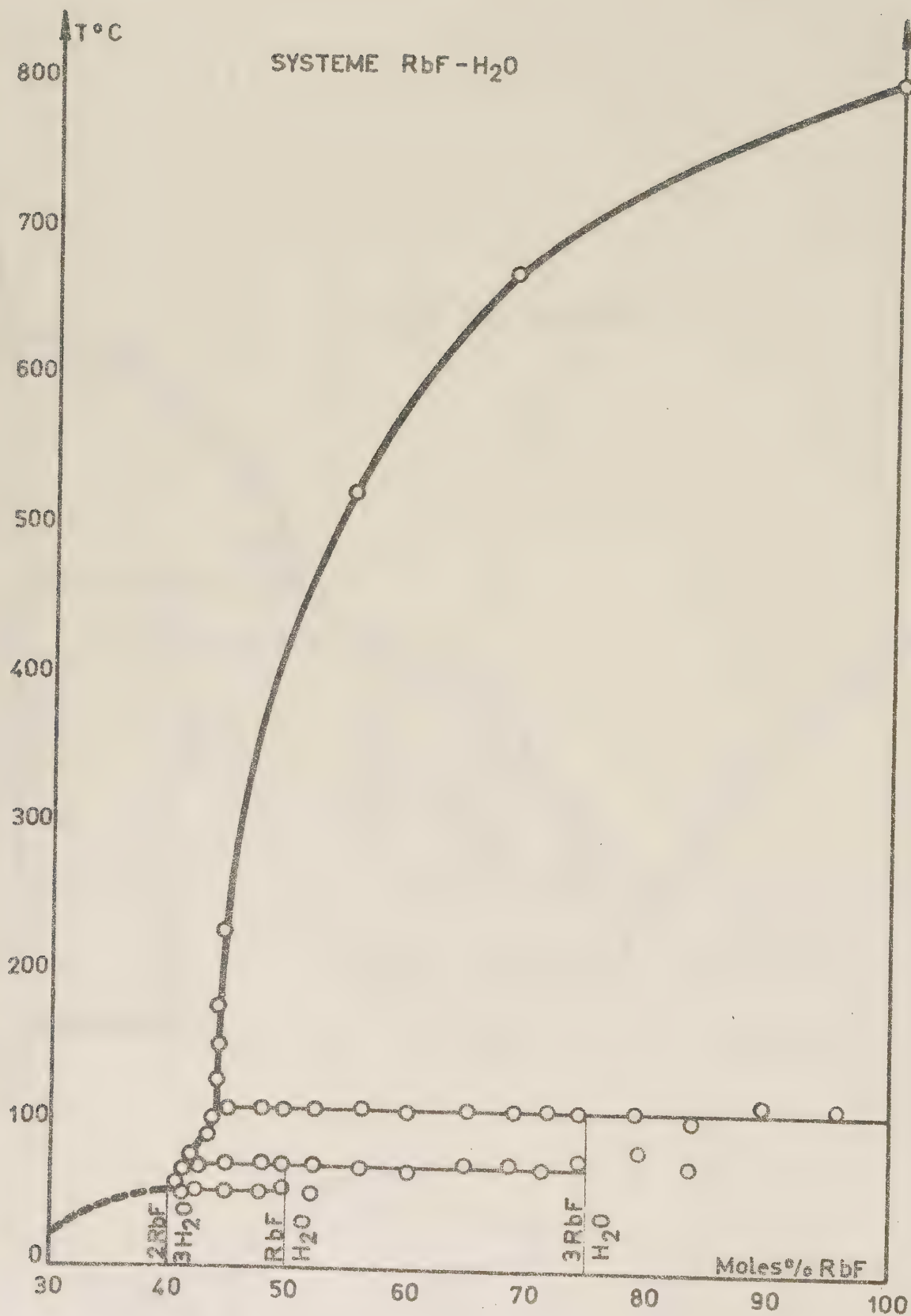
* mesures d'analyse thermique sous pression



- Figure 30 -



- Figure 31 -



- Figure 32 -

L'identification des sels les plus hydratés n'a pas posé de problèmes particuliers et a été faite par étude des paliers d'invariance obtenus par analyse thermique à l'échauffement et établissement des diagrammes de TAMMANN correspondants.

Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour le palier d'eutexie à $-47,5^{\circ}\text{C}$ et pour la péritexie de $\text{RbF}, 4 \text{H}_2\text{O}$. (Tableau 13, figure 33).

T A B L E A U 13

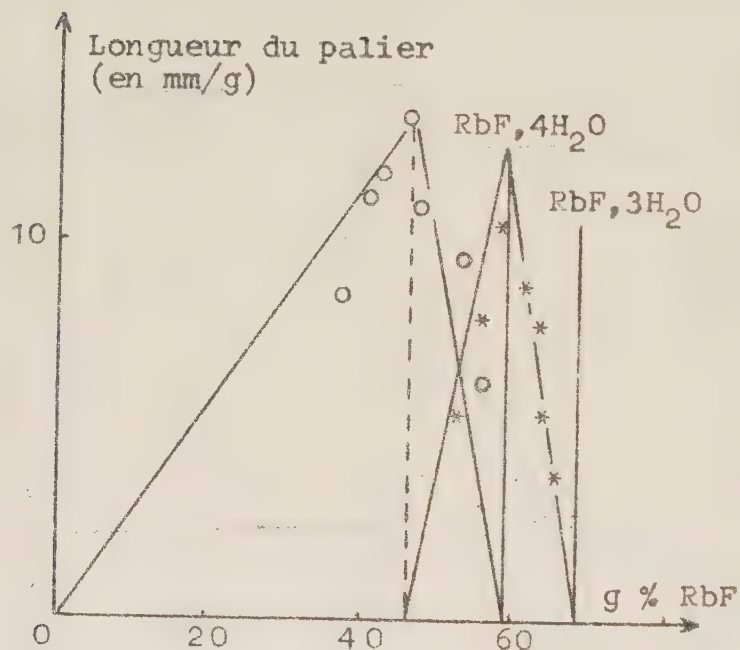
Système $\text{RbF}-\text{H}_2\text{O}$

Diagramme de TAMMANN de l'eutexie $\text{Glace}-\text{RbF}, 4\text{H}_2\text{O}$ & de la péritexie $\text{RbF}, 4 \text{H}_2\text{O}$

% RbF	Palier ($^{\circ}\text{C}$)	Longueur en mm/g
37,51	- 47,5	8,5
40,97	- 47,0	11,2
42,86	- 47,5	11,8
46,69	- 47,5	13,4
48,18	- 47,5	11,0
53,68	- 47,0	9,6
56,59	- 46,5	6,3
53,68	- 30,5	5,6
56,59	- 29,5	8,0
58,80	- 29,5	10,4
61,27	- 30,5	8,9
63,20	- 29,5	7,8
64,38	- 30,0	5,5
65,40	- 30,0	3,9

Pour les hydrates plus riches en sel, plusieurs méthodes complémentaires ont dû être utilisées. Elles sont résumées ci-après.

Méthode expérimentale	Hydrate					
	4	3	2	1,5	1	1/3
TAMMANN	X	X	X	X		
Rayons X						X
Tensions de vapeur					X	X
Gravimétrie isotherme				X		

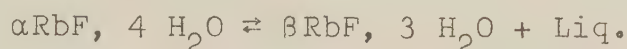


Diagrammes de TAMMANN

- Palier à $-47,5^{\circ}\text{C}$
(Eutexie Glace $\rightleftharpoons$ $\text{RbF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)
- * Palier à -30°C
(Péritexie $\alpha\text{RbF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \beta\text{RbF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{liq.}$)

RbF, 4 H₂O

Il donne un palier d'eutexie avec la glace à - 47,5°C et se décompose à - 30°C suivant la réaction péritectique :



La courbe de solubilité du tétrahydrate se prolonge dans le domaine métastable au-dessus du palier - 30°C.

RbF, 3 H₂O

Stable, en présence de la solution saturée entre - 30 et - 5,5°C. Cette température correspond à une limite de congruence. Au-dessous de la péritexie à - 30°C, on peut observer un prolongement métastable de la courbe de solubilité et une eutexie métastable :

$\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{Glace} + \text{RbF}, 3 \text{H}_2\text{O}$
se manifeste à - 60°C.

RbF, 2 H₂O

Il donne une péritexie à + 5°C :



Ici encore, on observe un prolongement métastable de la courbe de liquidus au-dessous du palier - 5,5°C et au-dessus de la péritexie + 5°C.

2 RbF, 3 H₂O

L'identification de ce sel est très difficile et des mesures complémentaires sont en cours. Cet hydrate a été signalé par de FORCRAND (37). L'analyse thermique permet d'observer un palier à 46,5°C, mais, malgré de nombreuses mesures, le diagramme de TAMMANN n'est pas significatif. On obtient, en effet, dans ce domaine de concentration plusieurs équilibres métastables qui se manifestent par des accidents thermiques à des températures très voisines du palier péritectique et qui semblent correspondre :

- à la fusion de RbF, 1,5 H₂O,
- à des péritexies faisant intervenir un sel moins riche en eau (3RbF, H₂O),

- probablement aussi, à une transition entre deux variétés allotropiques de l'hydrate $2 \text{ RbF}, 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Des mesures de gravimétrie isotherme, de radiocristallographie isotherme et de tension de vapeur n'ont pas permis une identification certaine de cet hydrate.

De même, l'analyse des résidus cristallins, au cours de mesures de solubilité, conduit à des résultats très erronés, en raison de l'eau-mère contenue dans les cristaux.

Les mesures actuellement envisagées sont de deux sortes :

- préparation d'un gros cristal d'hydrate en vue de son analyse et de l'étude d'une éventuelle transformation allotropique,
- addition d'un troisième constituant à la solution et étude des isothermes 35, 40 et 48°C du système, de façon à identifier les hydrates par la méthode des ensembles.

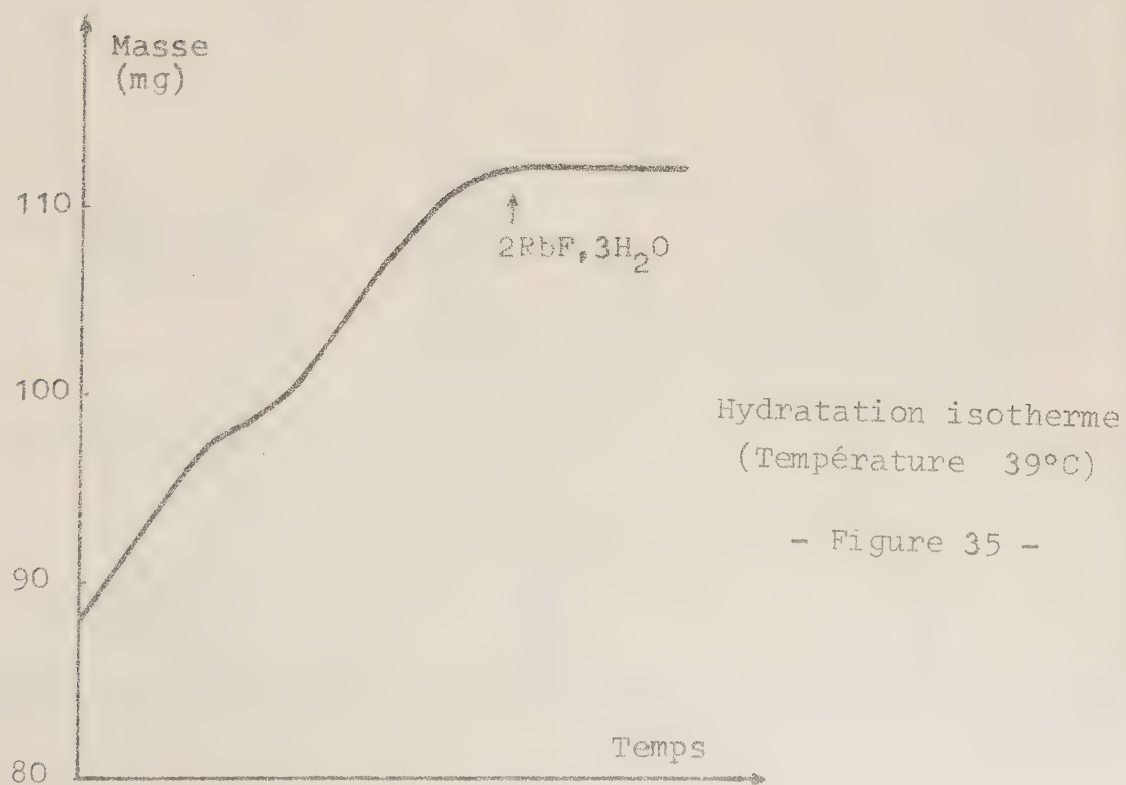
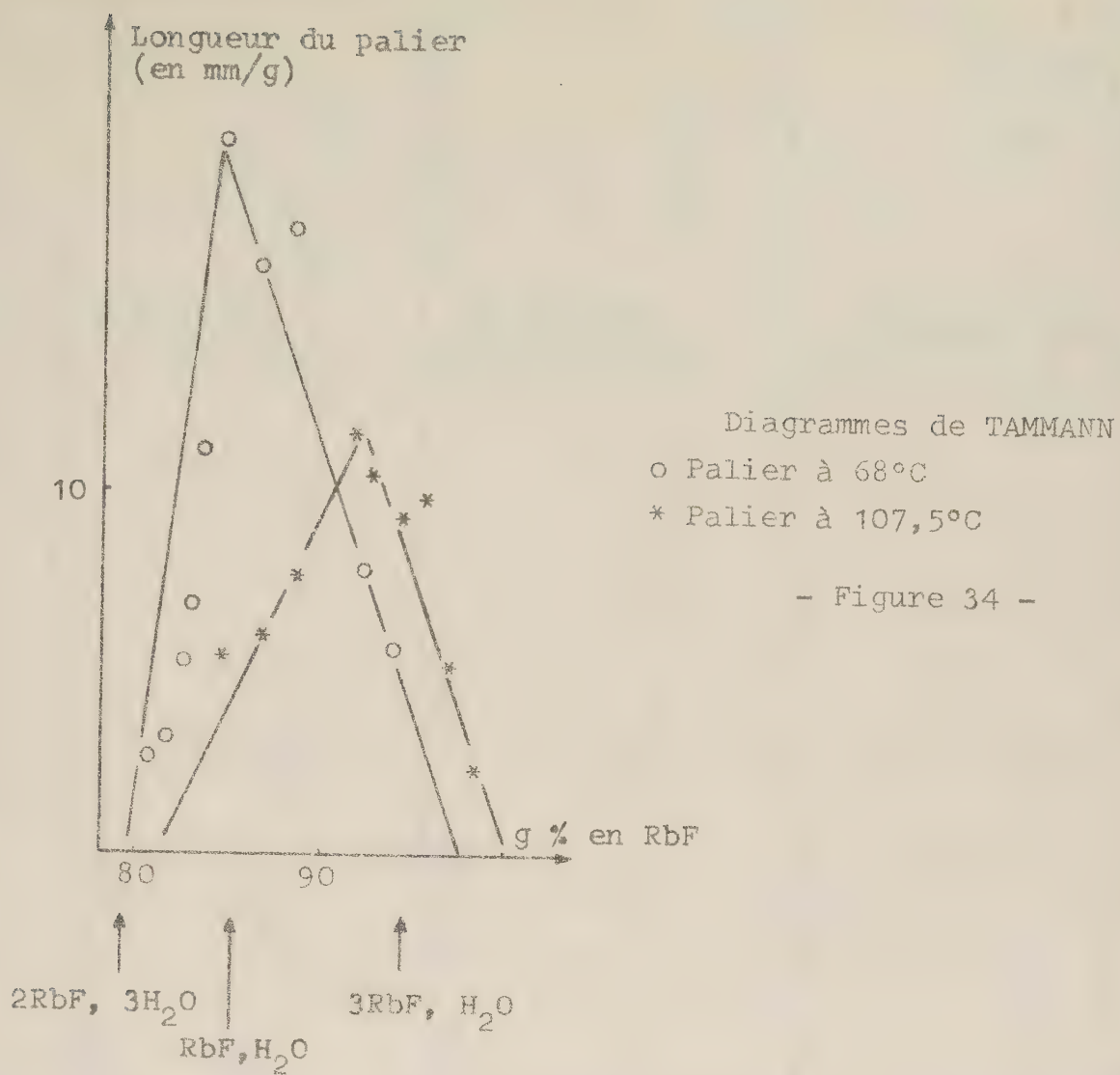
RbF, H_2O et $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$

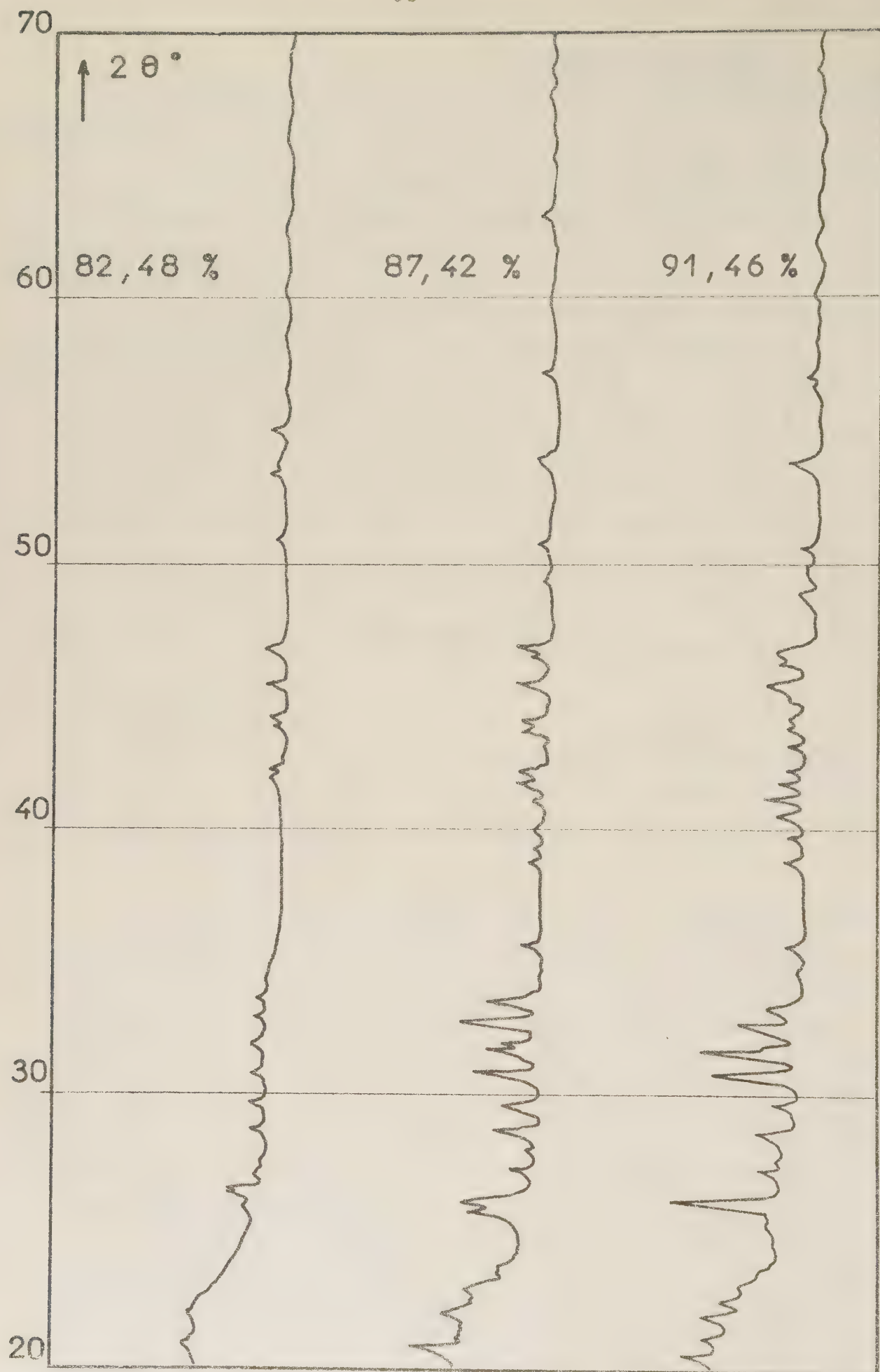
Entre 80 et 100 % de RbF (40,8 à 100 moles %), deux paliers d'invariance se manifestent : l'un à $68 \pm 0,2^\circ\text{C}$, l'autre à $107,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$ qui peuvent correspondre à des phénomènes péritectiques ou à des transitions entre des variétés allotropiques.

Les diagrammes de TAMMANN (figure 34) conduisent, malgré de nombreuses mesures, à des points expérimentaux très dispersés. Ils permettent de penser que les paliers pourraient correspondre aux péritexies des hydrates $\text{RbF}, \text{H}_2\text{O}$ et $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$, mais cette hypothèse nécessite une confirmation au moyen d'autres méthodes expérimentales. Nous nous sommes adressés, successivement, à une étude de gravimétrie isotherme, une étude radiocristallographique et à des mesures isothermes de tension de vapeur.

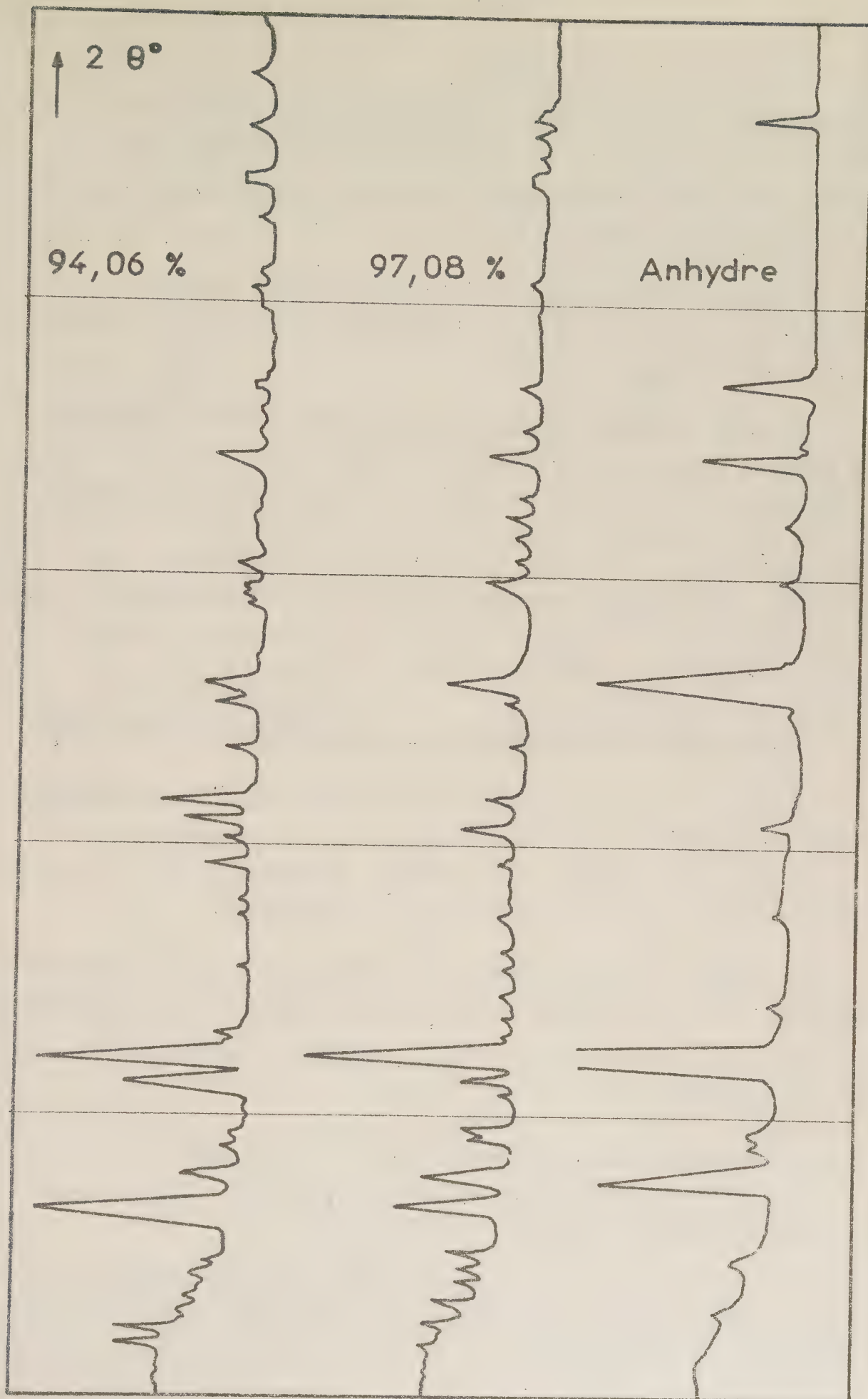
Gravimétrie isotherme

La figure 35 représente, à titre d'exemple, la courbe d'hydratation isotherme obtenue à 39°C pour un échantillon de 88,8mg de fluorure de rubidium anhydre. L'enceinte est balayée par un courant très lent d'azote (bulle à bulle), saturé d'humidité par barbotage dans l'eau à 20°C .





- Figure 36 -



- Figure 36 -

On observe, sur la courbe :

- un changement dans la vitesse d'hydratation lorsque la masse est comprise entre 97 et 100 mg (approximativement $1,4 \text{ RbF}$, H_2O),
- un palier très long correspondant à une masse de 112 mg, c'est à dire à la composition 2 RbF , $3 \text{ H}_2\text{O}$.

Ces résultats confirment l'existence de l'hydrate 2 RbF , $3 \text{ H}_2\text{O}$ et semblent indiquer l'existence d'un sel de composition voisine de 3 RbF , $2 \text{ H}_2\text{O}$.

Il faut cependant remarquer que la gravimétrie isotherme est une méthode dynamique. L'équilibre solide-gaz est souvent très long à obtenir. L'obtention d'un palier sur la courbe masse-temps ne peut pas être considérée comme une preuve suffisante de l'existence d'un hydrate. A fortiori, une brisure correspondant à un phénomène peu important et de faible durée risque de conduire à des interprétations erronées. C'est le cas ici où l'hydrate intermédiaire qui se manifeste n'est pas 3 RbF , $2 \text{ H}_2\text{O}$ mais RbF , H_2O .

Etude radiocristallographique à la température ordinaire (87)

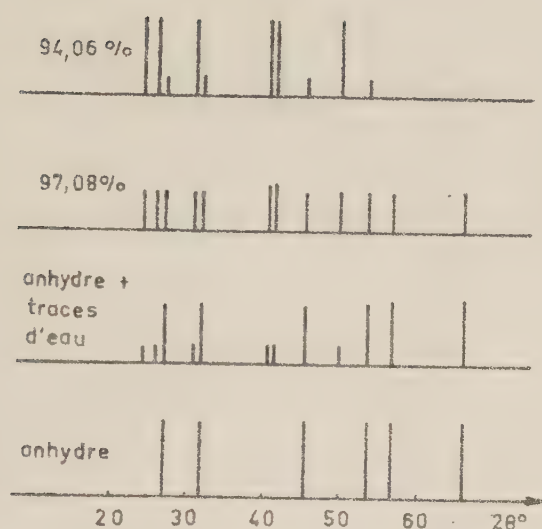
On établit, à la température du laboratoire, les diagrammes de DEBYE-SCHERRER de différents mélanges. On compare les spectres obtenus et on étudie l'évolution, en fonction de la concentration, des raies les plus intenses de ces spectres.

On sépare ainsi les raies caractéristiques des différentes espèces et on précise le domaine de concentration où elles existent.

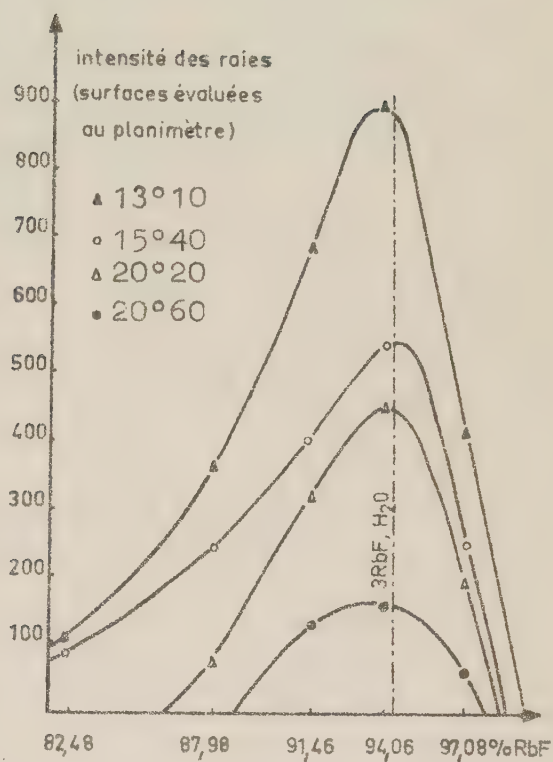
Les échantillons sont préparés dans les conditions indiquées au chapitre I.

Six échantillons, de compositions variant de 100 à 82,48 g % de RbF (100 à 44,7 moles%) ont été examinés. Ils nous ont conduits aux spectres représentés dans la figure 36.

Sur la figure 37 sont groupés les résultats obtenus avec 4 mélanges correspondant respectivement à 100 % RbF ; 100 - e ; 97,08 et 94,06.



- Figure 37 -



- Figure 38 -

On observe les raies caractéristiques des deux composés : RbF anhydre et un hydrate fractionnaire. L'intensité des raies principales de l'hydrate fractionnaire évaluée par mesure de surface au planimètre a été mesurée et reportée sur le diagramme de la figure 38. Les raies présentent un maximum très net pour la concentration : $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$. On retrouve ainsi l'hydrate signalé par de FORCRAND.

Le spectre de $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$ est représenté dans le tableau 14.

Les spectres des mélanges de composition comprise entre 75 et 85 % en poids de RbF font apparaître des raies nouvelles, mais ces raies sont diffuses, peu reproductibles et n'ont pas pu être exploitées.

T A B L E A U 14

Spectre de poudre de l'hydrate 3 RbF, H₂O

$$\text{CuK}_{\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$$

I	θ°	d (Å)
f	9,80	4,52
m	10,65	4,16
m	10,95	4,05
m	11,95	3,72
FF	13,10	3,39
F	15,40	2,90
m	16,05	2,78
m	16,25	2,75
ff	17,40	2,57
ff	18,80	2,39
m	19,40	2,31
m	19,85	2,26
F	20,20	2,23
F	20,60	2,18
m	21,50	2,10
m	22,40	2,02
ff	24,20	1,879
f	24,45	1,861
m	24,95	1,825
ff	25,90	1,762
ff	27,40	1,674
ff	27,80	1,651
ff	31,15	1,488
m	32,00	1,454
ff	33,70	1,388
fd	34,10	1,374
ff	34,50	1,360
f	36,45	1,295
fd	38,80	1,256

FF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible,
ff : très faible, fd : faible diffuse.

I : intensité visuelle, θ° : angle de BRAGG, d(Å) : distance interréticulaire.

Etude radiocristallographique à 85°C

L'étude radiocristallographique à la température du laboratoire permet donc d'identifier l'hydrate $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$ mais le problème posé par l'existence de deux paliers d'invariance dans le diagramme n'est pas résolu : trois hypothèses sont possibles :

a - l'hydrate $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$ subit une transformation polymorphe à 68°C et donne une péritexie à 107,5°C.

b - $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$ fond avec décomposition à 107,5°C et un hydrate moins riche en sel $\text{RbF}, x \text{H}_2\text{O}$ est responsable du palier à 68°C. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats obtenus par hydratation isotherme où une espèce de composition voisine de $1,5 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$ semble se manifester.

c - On aurait encore deux hydrates : $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$ (péritexie à 68°C) et $\text{RbF}, y \text{H}_2\text{O}$ ($y < 1/3$) qui donnerait une fusion non congruente à 107,5°C.

Dans les schémas a et c, les spectres de Rayons X, à température supérieure à 68°C, doivent faire disparaître les raies observées à la température ordinaire pour $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$. Dans ce but, nous avons effectué des mesures à $85 \pm 1^\circ\text{C}$ de part et d'autre de la composition de l'hydrate $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$.

On utilise encore la même source de Rayons X et une chambre haute température RIGAKU-DENKI modifiée au laboratoire.

Les résultats obtenus montrent que les raies de $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$ se retrouvent au-dessus du palier à 68°C : cela permet d'éliminer les schémas a et c. On peut affirmer que deux hydrates $\text{RbF}, x \text{H}_2\text{O}$ ($x > 1/3$) et $3 \text{ RbF}, \text{H}_2\text{O}$ responsables respectivement des péritexies à 68°C et 107,5°C se manifestent. Pour identifier $\text{RbF}, x \text{H}_2\text{O}$, nous avons effectué des mesures de tension de vapeur.

Mesure des tensions de vapeur

Les mesures sont effectuées aux températures 55,7° et 35,5°C. La méthode utilisée a été décrite au Chapitre I. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 15 et 16 et représentés sur la figure 39.

T A B L E A U 15

Système RbF-H₂O

Tensions de vapeur (Température 55,7°C)

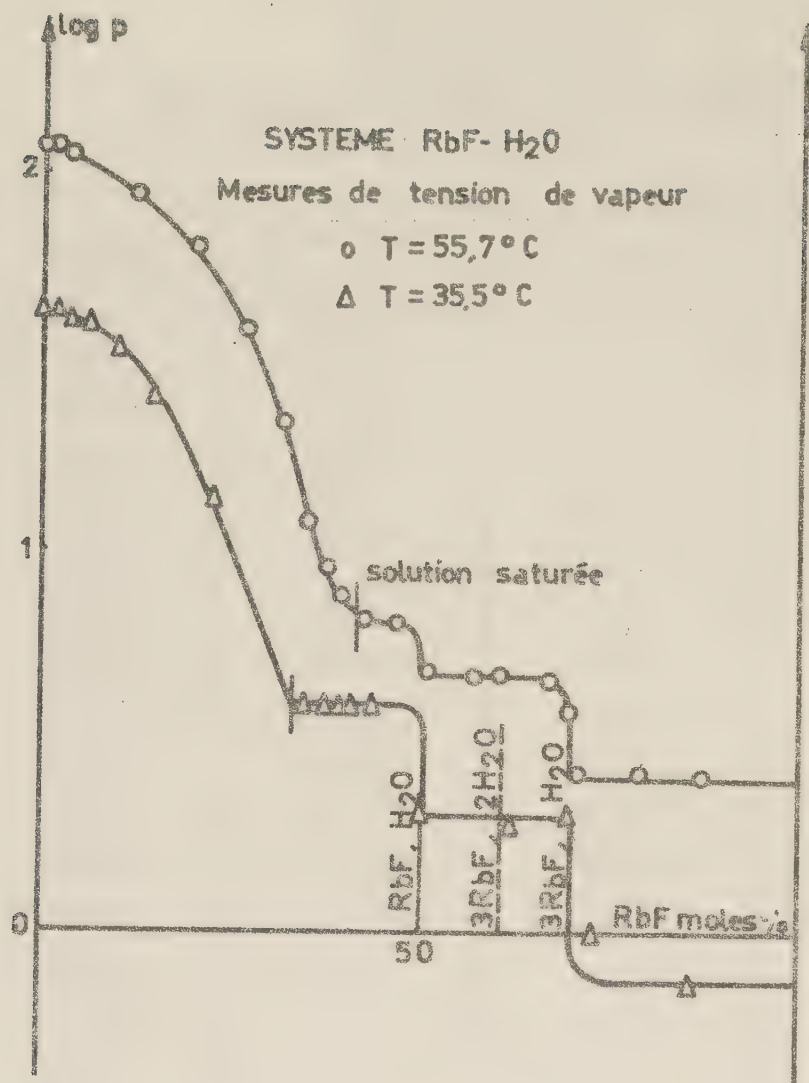
Concentration RbF		Pression p torrs	log p
g %	moles %		
0,0	0,0	122,05	2,086
4,97	0,89	121,40	2,084
9,44	1,79	119,10	2,075
17,46	3,51	114,35	2,058
42,41	12,68	90,79	1,958
56,18	19,30	64,89	1,812
67,55	26,39	38,19	1,581
72,94	31,70	22,54	1,352
75,65	34,85	12,13	1,083
77,61	37,38	8,97	0,952
78,84	39,15	7,60	0,880
81,15	42,57	6,79	0,831
83,43	46,44	6,75	0,829
84,31	48,06	6,43	0,808
86,17	51,76	4,82	0,683
88,80	57,72	4,75	0,676
89,90	60,52	4,78	0,679
92,36	67,55	4,64	0,666
93,01	69,62	3,81	0,580
93,62	71,65	2,57	0,409
95,75	79,51	2,58	0,411
97,55	87,27	2,53	0,403

T A B L E A U 16

Système RbF-H₂O

Tensions de vapeur (Température 35,5°C)

Concentration RbF		Pression p torrs	log p
g %	moles %		
0,00	0,00	43,35	1,636
10,08	1,89	43,96	1,643
19,91	4,10	42,20	1,625
29,18	6,62	39,72	1,599
40,25	10,39	34,76	1,541
50,00	14,69	25,75	1,410
62,89	22,59	13,83	1,140
75,77	35,00	4,01	0,603
77,03	36,61	4,00	0,602
78,21	38,20	4,00	0,602
80,77	41,97	3,98	0,599
82,29	44,45	4,34	0,637
84,99	49,37	1,97	0,294
90,25	61,45	1,90	0,278
93,07	69,81	2,13	0,328
94,10	73,31	1,01	0,004
97,37	86,44	0,72	- 0,142



- Figure 39 -

- Sur l'isotherme 55,7°C, on observe trois paliers successifs :
 - à 6,75 torrs, la solution est saturée en hydrate de composition inconnue RbF, x H₂O ;
 - à 4,75 torrs, on a l'équilibre RbF, x H₂O - 3 RbF, H₂O - vapeur ;
 - enfin, à 2,57 torrs, on observe 3 RbF, H₂O - RbF anhydre - vapeur.

Aucun hydrate de composition comprise entre 3 RbF, H₂O et RbF, H₂O ne se manifeste. La composition de l'espèce inconnue correspond, comme on le voit sur la figure, au monohydrate. Le sel responsable de la péritexie à 68°C est RbF, H₂O.

. L'isotherme 35,5°C présente la même allure. On observe trois paliers successifs :

- à 4,00 torrs, la solution est saturée en hydrate $\text{RbF}, \text{H}_2\text{O}$;
- à 2,01 torrs, on a l'équilibre $\text{RbF}, \text{H}_2\text{O} - 3 \text{RbF}, \text{H}_2\text{O} - \text{vapeur}$;
- à 0,72 torrs, on observe l'équilibre $3 \text{RbF}, \text{H}_2\text{O} - \text{RbF anhydre} - \text{vapeur}$.

Cette isotherme confirme l'existence du monohydrate. Elle ne permet pas de retrouver le composé $2 \text{RbF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Cela peut s'expliquer en admettant que l'on a obtenu l'équilibre métastable $\text{RbF}, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{liq.}$

RbF

Le diagramme de poudre de RbF anhydre a été établi et indexé (Tableau 17).

Les mesures effectuées en collaboration avec SEBAOUN (89) montrent que RbF cristallise comme les autres fluorures alcalins dans le système cubique à faces centrées : les règles d'extinction des raies (raies $h k l$: $h + k, k + l, l + h = 2n$; raies $h h l$: $l + h = 2n$; raies $0 k l$: $k, l = 2n$) indiquent que son groupe d'espace est probablement $\text{Fm}3m$. Le paramètre de la maille est : $a_0 = 5,654 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Cette valeur s'intercale très bien dans la série de celles des autres fluorures alcalins.

Ceci est particulièrement visible sur la courbe : $a_0 = f(R_M)$ où R_M est le rayon du cation (figure 40). Les valeurs numériques sont présentées dans le tableau 18.

T A B L E A U 17

Spectre de poudre de RbF anhydre

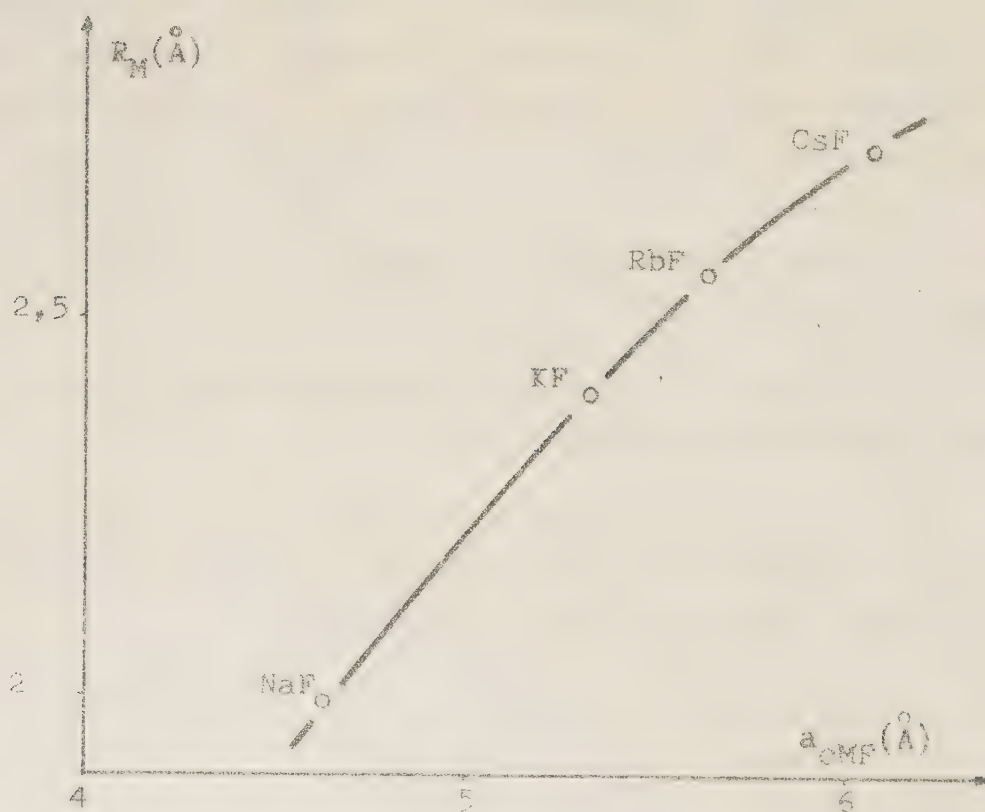
$d(\text{\AA})$	I/I_0	$h\ k\ l$
3,25	77	1 1 1
2,81	100	2 0 0
1,99	50	2 2 0
1,70	31	3 1 1
1,62	17	2 2 2
1,411	4	4 0 0
1,296	11	3 3 1
1,263	13	4 2 0
1,155	8	4 2 2
1,087	6	5 1 1
0,955	6	5 3 1
0,9414	6	6 0 0
0,8935	3	6 2 0
0,8516	3	6 2 2

$$\text{CuK}\alpha = 1,5405 \text{\AA}$$

$$a_0 = 5,654 \pm 0,005 \text{\AA}$$

$$\text{S.G.} = \text{Fm}3m$$

$$Z = 4$$



T A B L E A U 18

MF	NaF	KF	RbF	CsF
$a_{OMF} (\text{\AA})$	4,64	5,347	5,654	6,008
$R_M (\text{\AA})$	1,9931	2,4029	2,5689	2,7225

Pour quatre groupements formulaires RbF par maille à toutes faces centrées, nous avons calculé une densité 3,84. La bibliographie donne 3,557 (90) et 3,627 (91).

Les données bibliographiques indiquent pour température de fusion de RbF 753°C (92) et 775°C (93). En raison de la dispersion des résultats, nous avons redéterminé cette température ; des mesures en tube d'argent nous donnent la valeur $796 \pm 2^\circ\text{C}$.

Les points caractéristiques du diagramme sont présentés dans le tableau 19.

T A B L E A U 19

Système RbF-H₂O

Equilibres liquide-solide

Nature	T°C	Concentration RbF		Phases solides
		g. %	môles %	
Eutexie métastable	- 60	51,0	15,20	glace-RbF, 3H ₂ O
Eutexie	- 47,5	46,0	12,80	glace-RbF, 4H ₂ O
Péritexie	- 30	55,4	17,62	RbF, 4H ₂ O-RbF, 3H ₂ O
Limite de congruence	- 5,5	65,9	24,98	RbF, 3H ₂ O-RbF, 2H ₂ O
Péritexie	+ 5	68,9	27,63	RbF, 2H ₂ O-2RbF, 3H ₂ O
Limite de congruence	+ 46,5	79,5	40,07	2RbF, 3H ₂ O-RbF, H ₂ O
Péritexie	+ 68	80,3	41,26	RbF, H ₂ O-3RbF, H ₂ O
Péritexie	+107,5	82,3	44,49	3RbF, H ₂ O-RbF
Fusion	+796 $\pm$ 2	100,0	100,00	RbF

E - SYSTEME EAU - FLUORURE DE CESIUM

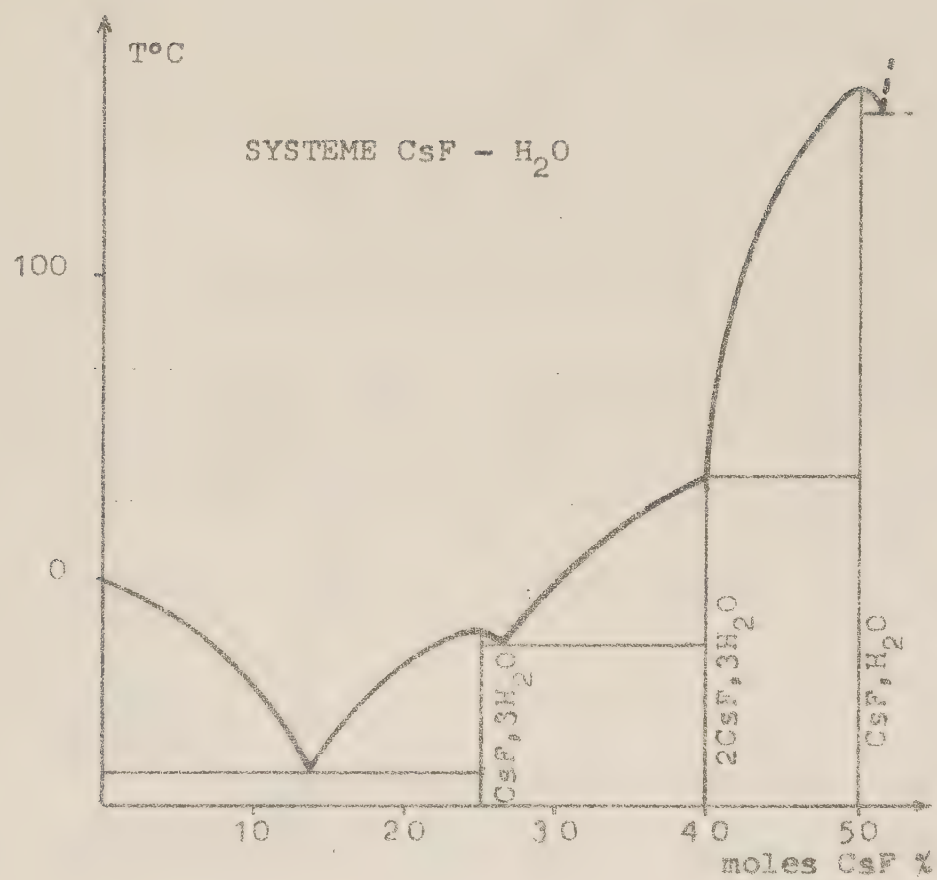
Ce système a été établi au laboratoire par COHEN-ADAD et FERLIN (40) jusque vers 90 % en poids de CsF. Les points caractéristiques sont rassemblés dans le tableau 20.

T A B L E A U 20

Système CsF-H₂O
Equilibres liquide-solide

Nature	T°C	Concentration CsF		Phases solides
		g %	moles %	
Eutexie	- 64	57,6	13,85	glace-CsF, 3H ₂ O
Fusion congruente	- 17,3	73,9	25,10	CsF, 3H ₂ O
Eutexie	- 22	77,4	25,85	CsF, 3H ₂ O-2CsF, 3H ₂ O
Péritexie	34,8	84,6	39,41	2CsF, 3H ₂ O-CsF, H ₂ O
Fusion congruente	163	89,5	53,94	CsF, H ₂ O

Le diagramme des équilibres liquide-solide est représenté sur la figure (41).



- Figure 41 -

F - SYSTEME EAU - FLUORURE D'AMMONIUM

Ce système a déjà fait l'objet de nombreuses études (42)(43)(44)(45). La plus récente est celle de TRANQUARD et COFFY (85).

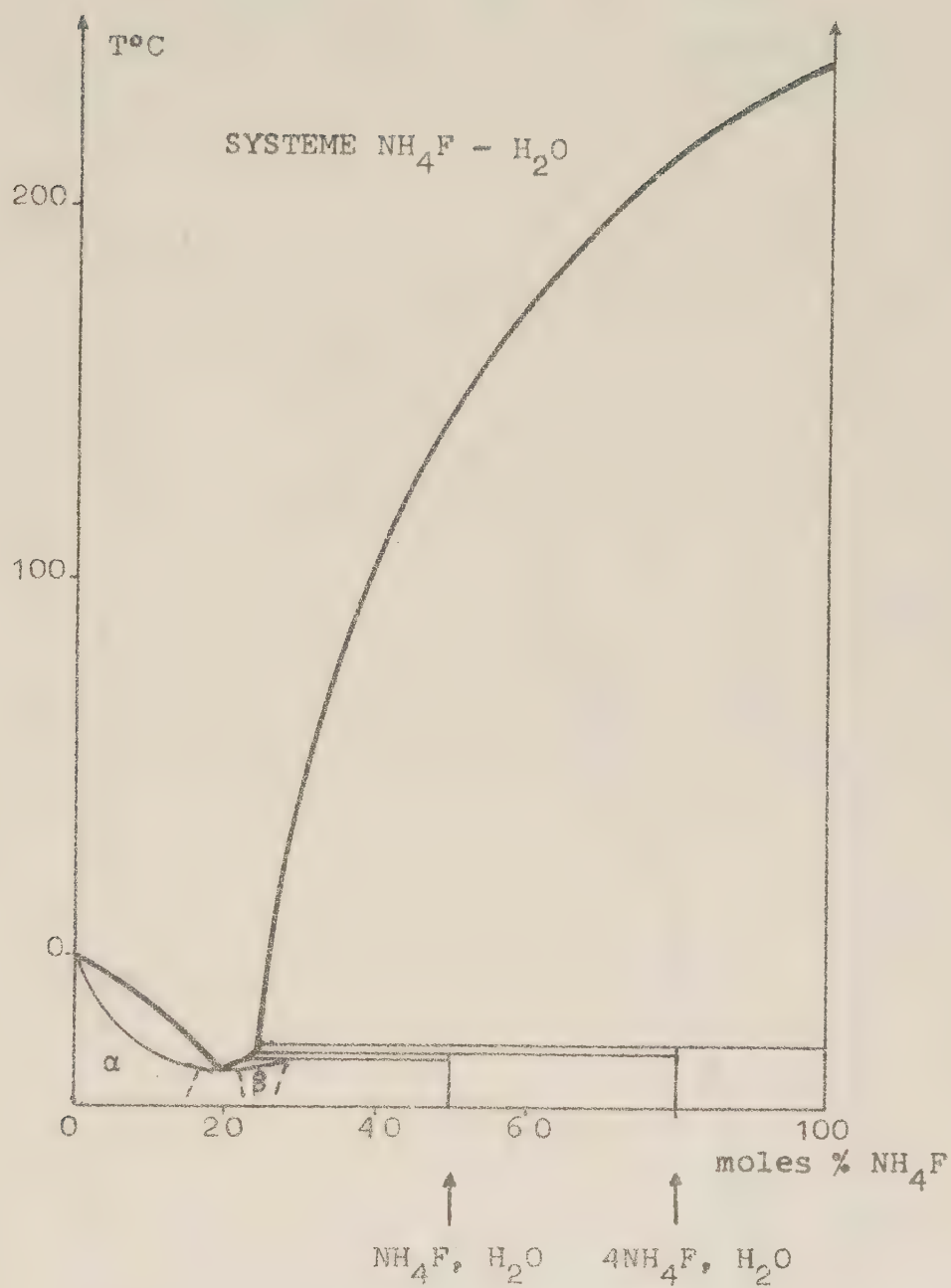
Les points caractéristiques déterminés par ces auteurs sont rassemblés dans le tableau 21.

T A B L E A U 21

Système $\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$
Equilibres liquide-solide

Nature	T°C	Concentration NH_4F		Phases solides
		g %	moles %	
Eutexie	- 28,7	33,0	19,32	solution solide α - solution solide β
Péritexie	- 27,8	38,0	22,96	solution solide β - $\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$
Péritexie	- 27,3	39,2	23,87	$\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O} - 4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O}$
Péritexie	- 26,8	39,5	24,10	$4\text{NH}_4\text{F}, \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{F}$

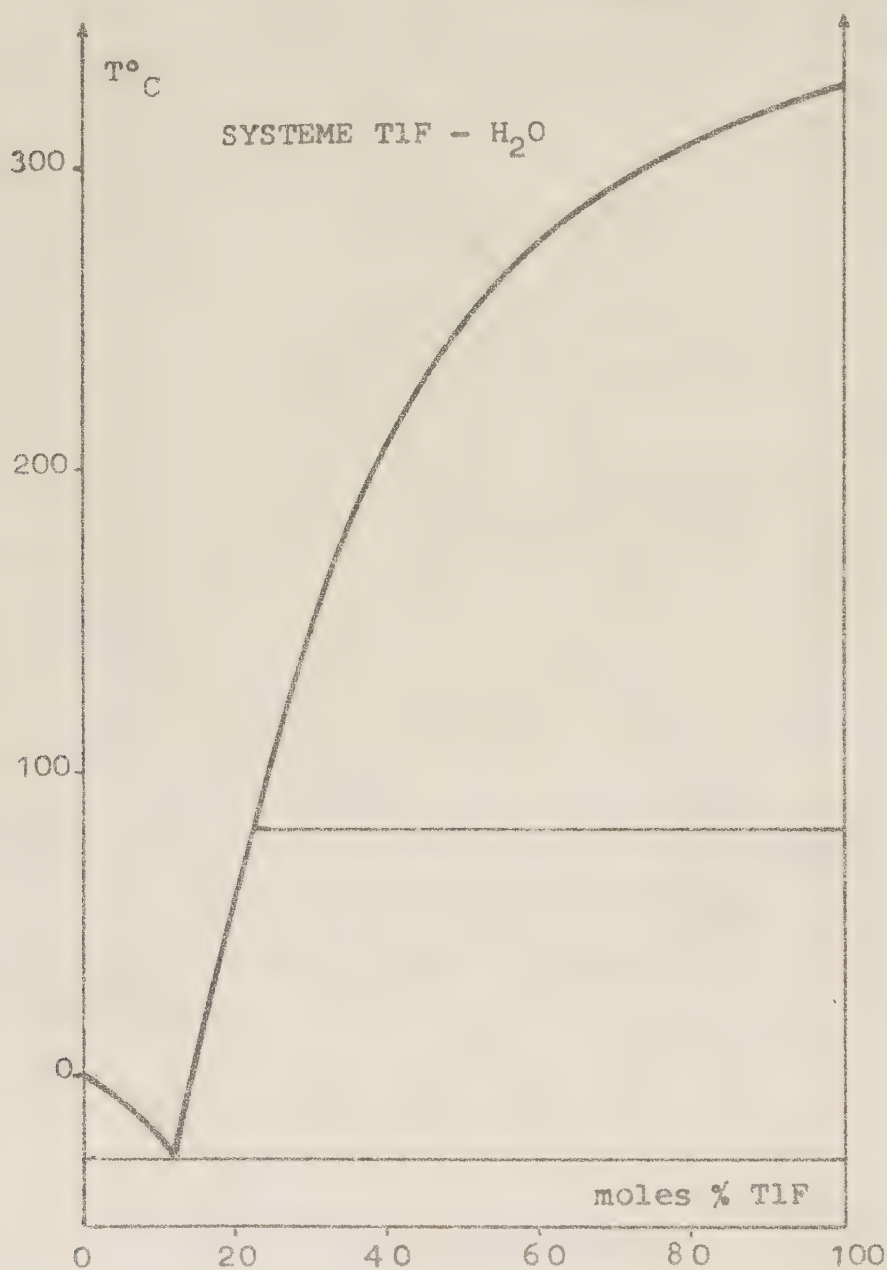
Le diagramme représentatif est reporté figure 42.



- Figure 42 -

G - SYSTEME EAU-FLUORURE DE THALLIUM

TRANQUARD, COFFY et BOINON (46) ont étudié ce système. Il est représenté sur la figure 43. Aucune espèce nouvelle n'apparaît. Il présente simplement une eutexie entre la glace et la forme basse température de TlF . Le point eutectique a pour coordonnées 12,53 moles % de TlF (64,0 % en poids) et $-26,5^\circ\text{C}$.



- Figure 43 -

C H A P I T R E I V

LES SYSTEMES TERNAIRES

EAU-ACIDE FLUORHYDRIQUE-FLUORURE DE SODIUM
ET EAU-ACIDE FLUORHYDRIQUE-FLUORURE DE THALLIUM

A - LE SYSTEME TERNAIRE EAU-ACIDE FLUORHYDRIQUE-
FLUORURE DE SODIUM

Nous ne décrivons pas dans ce chapitre les trois systèmes binaires correspondant au ternaire eau-acide fluorhydrique-fluorure de sodium. Le système eau-fluorure de sodium a déjà été examiné au chapitre III ; les systèmes eau-acide fluorhydrique et fluorure de sodium-acide fluorhydrique seront présentés en appendice.

Le système ternaire a déjà fait l'objet de plusieurs travaux. TANANAEV (94) avait tracé l'isotherme 0°C et amorcé l'étude à + 20°C et à + 40°C, tandis que MORRISON et JACHE (95) ont repris ce travail à 0 et - 15°C. Néanmoins, certains tracés montrent des incompatibilités avec les systèmes binaires correspondants.

Nous avons repris cette étude sur l'isotherme - 10°C. La figure 44 qui la représente est tracée sur le triangle de référence des compositions (% pondéraux). Le triangle est rectangle isocèle. Le sommet de l'angle droit correspond à l'eau pure.

L'appareillage utilisé a déjà été décrit et la température de la jaquette est définie à 0,05°C près.

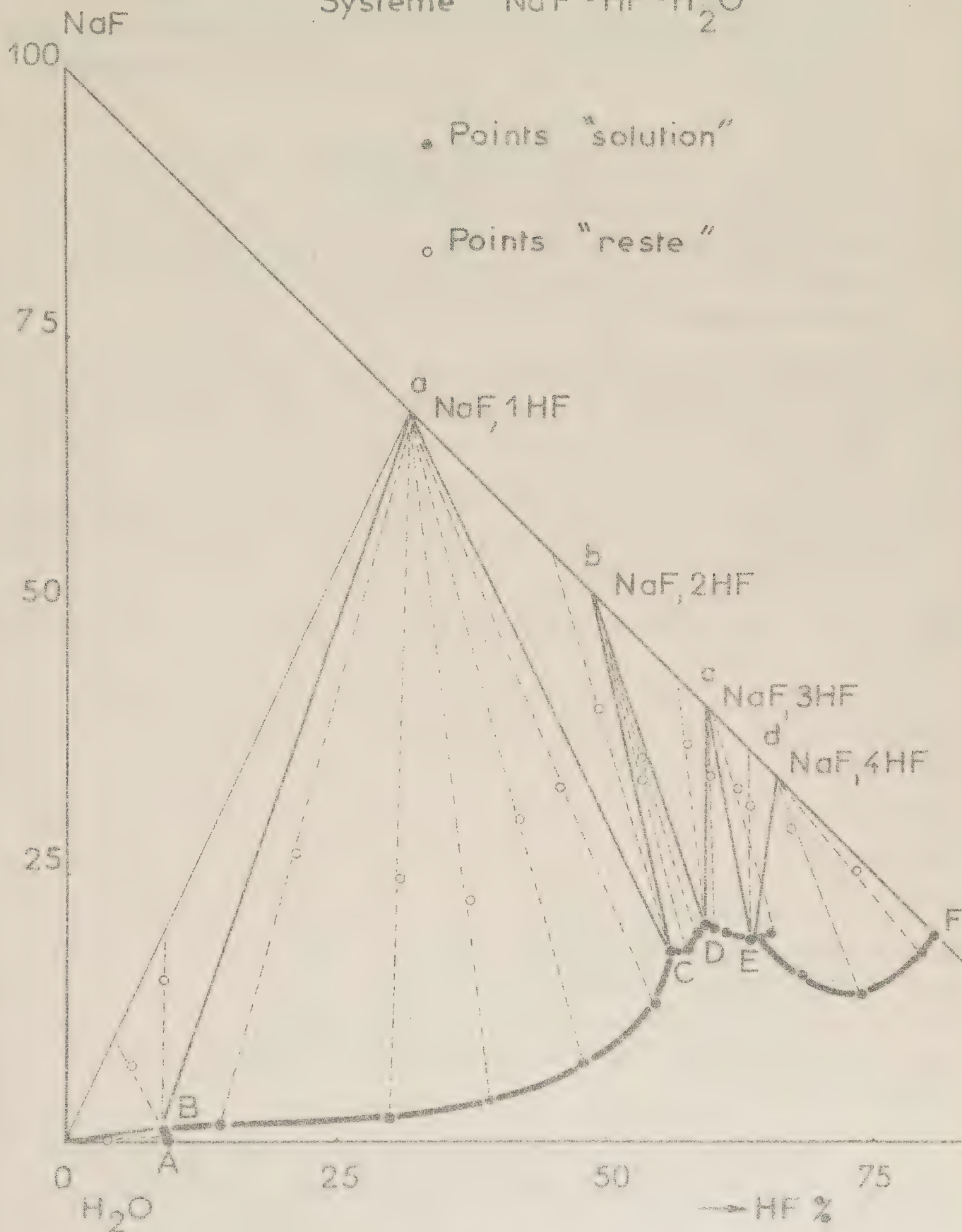
Cinq phases solides se sont successivement déposées.

Ce sont :

- la glace,
- NaF, HF (point a)
- NaF, 2 HF (point b)
- NaF, 3 HF (point c)
- NaF, 4 HF (point d)

Les espèces chimiques qui se manifestent ont été identifiées par la méthode des ensembles et la méthode des restes.

Système $\text{NaF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$



L'isotherme présente cinq branches :

- 1°) - la branche AB, très courte (sensiblement 1 %) le long de laquelle se dépose de la glace. B est le point invariant correspondant à l'équilibre entre la glace et le fluorhydrate NaF , HF .
- 2°) - Entre B et C, s'étend le domaine important du fluorhydrate NaF , HF . Sa composition est déterminée sans ambiguïté par la convergence des droites joignant les points "solution" aux points "reste". La solution invariante C est en équilibre avec les deux sels NaF , HF et NaF , 2 HF .
- 3°) - La partie CD correspond au domaine de cristallisation de NaF , 2 HF . Au point D, il y a équilibre entre la solution invariante et les deux espèces NaF , 2 HF et NaF , 3 HF .
- 4°) - Le domaine de NaF , 3 HF est limité par la courbe DE. Le point E représente la solution invariante en équilibre avec NaF , 3 HF et NaF , 4 HF .
- 5°) - Enfin, la partie EF correspond au fluorhydrate NaF , 4 HF .

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 22. Les compositions sont données en pourcentages pondéraux (grammes pour 100 g de solution).

Enfin, les compositions des solutions invariantes ont été rassemblées dans le tableau 23.

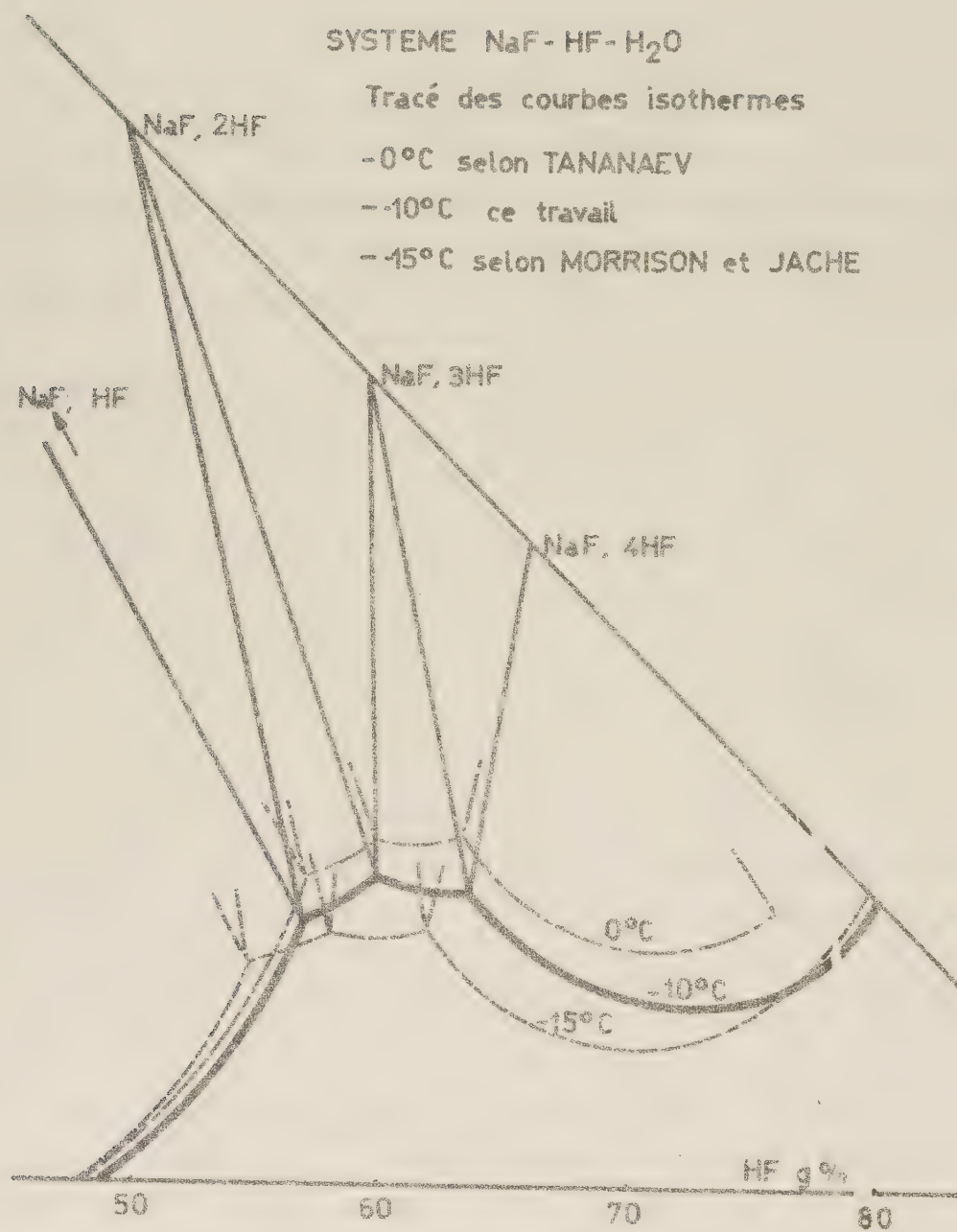
Une étude comparative de cette isotherme avec les tracés de TANANAEV et MORRISON et JACHE (figure 45) nous permet de confirmer l'existence des composés NaF , HF ; NaF , 2 HF ; NaF , 3 HF et NaF , 4 HF déjà signalés par ces auteurs. Cependant, à aucun moment, nous n'avons retrouvé, dans la phase solide, le composé NaF , 5 HF présumé par TANANAEV.

En outre, nous n'avons pas noté l'existence du domaine de NaF signalé par MORRISON et JACHE sur l'isotherme - 15°C, mais celle d'une zone de glace.

Enfin, remarquons que les points invariants coïncident sensiblement avec ceux de TANANAEV (compte tenu du fait qu'ils se situent sur deux isothermes différentes). Par contre, ils apparaissent assez fortement décalés par rapport à ceux de MORRISON et JACHE.

T A B L E A U 22
Système NaF-HF-H₂O
Isotherme - 10°C

S O L U T I O N S			R E S T E S			Phases solides
g % solution			g % mélange			
NaF	HF	H ₂ O	NaF	HF	H ₂ O	
0,26	8,29	91,45	0,17	3,65	96,18	Glace
0,65	8,03	91,32	0,16	2,78	97,06	"
1,04	8,13	90,83	0,74	3,45	95,81	Glace + NaF, HF
1,20	8,12	90,78	6,86	6,10	87,04	" "
1,23	8,17	90,60	14,86	9,08	76,06	" "
1,90	14,06	84,04	26,79	21,17	52,04	NaF, HF
2,13	30,30	67,57	24,84	31,32	43,84	"
3,52	39,14	57,34	22,33	37,83	39,84	"
7,67	48,05	55,72	30,02	42,04	27,94	"
12,82	54,77	32,41	32,73	46,09	21,18	"
17,66	56,14	26,20	40,32	49,85	9,83	NaF, HF + NaF, 2 HF
17,77	57,70	24,53	33,82	53,71	11,47	NaF, 2 HF
19,40	58,90	21,70	35,88	53,78	10,34	" "
20,05	59,61	20,34	37,20	53,13	9,67	" "
19,67	60,28	20,05	37,02	57,95	5,03	NaF, 2 HF + NaF, 3 HF
19,28	61,37	19,35	34,09	59,60	6,31	NaF, 3 HF
18,70	63,94	17,36	31,02	63,55	5,43	NaF, 3 HF + NaF, 4 HF
19,05	65,56	15,39	32,81	62,61	4,58	NaF, 3 HF
15,32	68,59	16,09	29,18	67,51	3,31	NaF, 4 HF
14,17	74,44	11,39				" "
17,57	79,80	2,63	30,07	69,60	0,33	" "
18,95	81,05	0				" "



- Figure 45 -

T A B L E A U 23

Système NaF-HF-H₂O

Isotherme - 10°C

Solution % pondéraux	Point représentatif	Phases solides en équilibre
1,2 % NaF 8,1 % HF	B	Glacé + NaF, HF
17,6 % NaF 56,1 % HF	C	NaF, HF + NaF, 2 HF
19,6 % NaF 60,3 % HF	D	NaF, 2 HF + NaF, 3HF
18,7 % NaF 63,9 % HF	E	NaF, 3 HF + NaF, 4HF

B - LE SYSTEME TERNAIRE EAU-ACIDE FLUORHYDRIQUE-
FLUORURE DE THALLIUM

Les systèmes binaires $\text{TlF-H}_2\text{O}$, TlF-HF et $\text{HF-H}_2\text{O}$ ne sont pas étudiés ici. Le premier est décrit dans le chapitre III. Les deux derniers sont rappelés en appendice.

Le système ternaire n'avait fait l'objet d'aucun travail antérieur. Nous avons tracé l'isotherme -10°C . Elle est représentée sur la figure 46.

Quatre phases solides se manifestent :

- la glace,
- TlF ,
- TlF , HF
- 2 TlF , 3 HF .

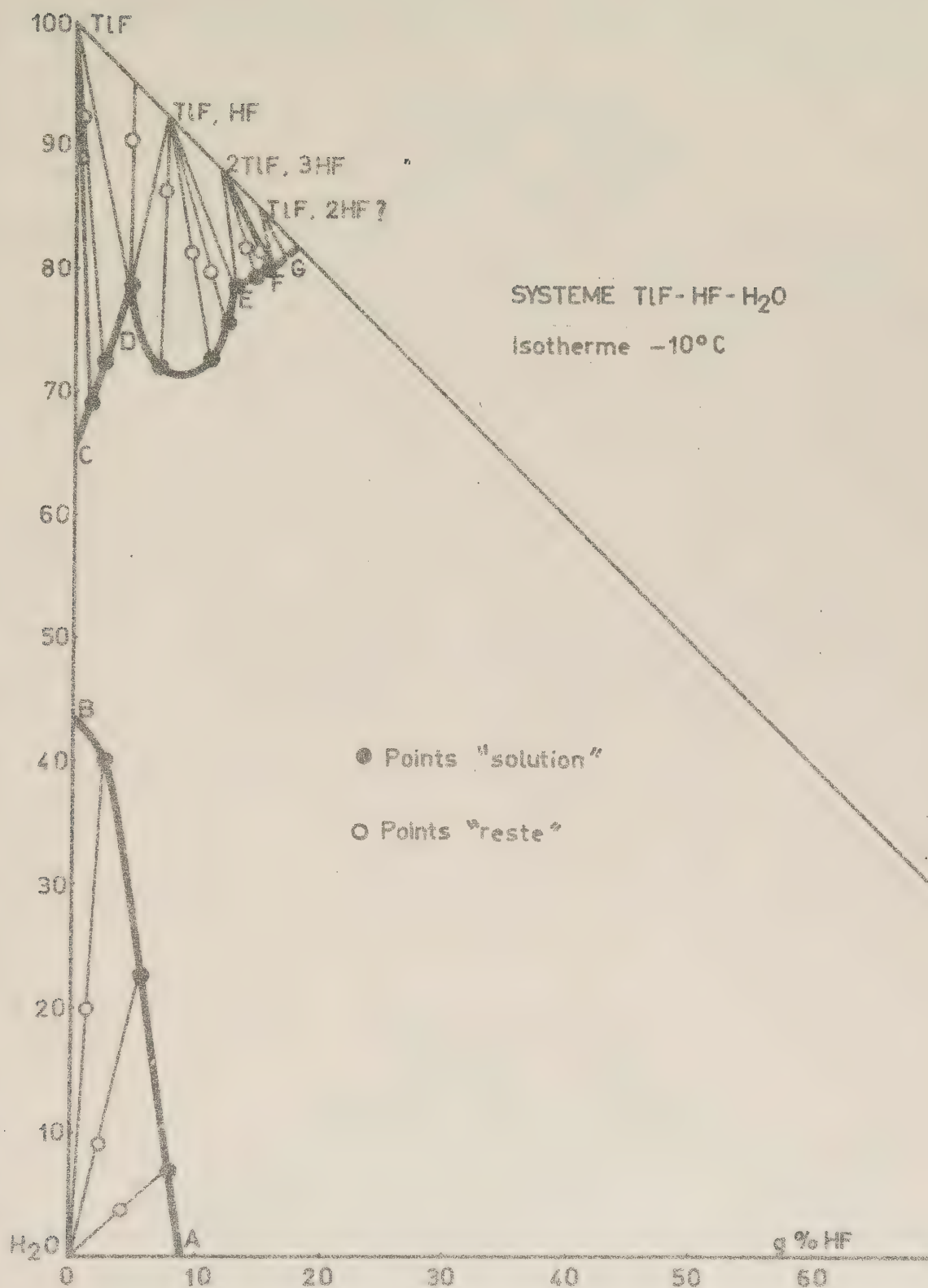
Elles ont été identifiées par la méthode des "ensembles" et la méthode des "restes".

Une cinquième espèce, TlF , 2 HF , dont l'existence avait été présumée par JACHE et CADY (6) n'a pas pu être retrouvée.

L'existence de ce composé devra donc être mise en évidence sur des isothermes à température plus basse.

A -10°C , nous retrouvons donc les domaines suivants :

- le long de AB, se dépose la glace,
- Entre C et D, s'étend le domaine de TlF . La solution invariante D est en équilibre avec les deux sels TlF et TlF , HF .
- La partie D E correspond au domaine de cristallisation de TlF , HF . Au point E, il y a équilibre entre la solution invariante et les 2 espèces TlF , HF et 2 TlF , 3 HF .
- Le domaine de 2 TlF , 3 HF est limité par la courbe EF.
- Entre F et G, comme nous l'avons noté précédemment, 2 espèces sont susceptibles de cristalliser : ce peut être simplement le prolongement du domaine précédent auquel cas ce serait le composé 2 TlF , 3 HF qui cristalliserait. Dans une autre hypothèse, ce pourrait être un domaine très étroit de cristallisation de TlF , 2 HF .



- Figure 46 -

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 24.
Les compositions des solutions invariantes ont été rassemblées dans le tableau 25.

T A B L E A U 24
Système TlF-HF-H₂O
Isotherme -10°C

Liquide			Solide			Phase cristalline
% HF	%TlF	% H ₂ O	% HF	% TlF	% H ₂ O	
7,75	7,80	84,45	4,34	4,58	91,08	Glace
6,58	17,49	75,93	3,06	8,28	88,66	"
2,46	40,26	57,28	1,20	20,42	78,38	"
1,48	69,55	28,97	0,41	93,84	5,75	TlF
4,25	78,01	17,74	1,00	95,24	3,76	"
4,55	77,99	16,46	4,42	91,07	4,51	TlF, + TlF, HF
6,34	71,82	21,84	7,36	86,74	6,00	TlF, HF
9,76	71,53	18,71	8,61	84,67	6,72	"
13,01	75,41	11,58	10,48	81,20	8,32	"
13,09	79,36	7,55	8,45	88,92	2,63	"
14,58	78,09	7,33	13,58	82,04	4,38	2 TlF, 3 HF
15,25	78,14	6,61	13,23	84,30	2,47	"
15,88	78,74	5,38	14,51	81,58	4,00	"

T A B L E A U 25
Système TlF-HF-H₂O
Composition des invariants

Solution % pondéraux	Point représentatif	Phases solides en équilibre
77,9 % TlF 4,5 % HF	D	TlF + TlF, HF
77,8 % TlF 13,0 % HF	E	TlF, HF + 2 TlF, 3 HF

C H A P I T R E V

ESSAI D'EXPLOITATION THERMODYNAMIQUE
DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les calculs développés dans ce chapitre sont le résultat d'un travail d'équipe auquel ont participé notamment M. Jean SAID et Melle Marie-Thérèse SAUGIER.

A - CONDITIONS GENERALES DE L'EQUILIBRE A PRESSION CONSTANTE ENTRE DEUX PHASES D'UN SYSTEME BINAIRE A-B

Pour traduire l'équilibre entre deux phases α et β d'un système binaire, on écrit que, pour tous les constituants, les potentiels chimiques sont égaux. Il en résulte que, le long de la courbe d'équilibre monovariant, on a pour un constituant i :

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right)^\alpha = d\left(\frac{\mu_i}{T}\right)^\beta$$

c'est à dire :

$$V-1 \quad \frac{d \text{Log} a_i^\beta}{dT} - \frac{d \text{Log} a_i^\alpha}{dT} = \frac{h_i^{+\beta} - h_i^{+\alpha}}{RT^2} = \frac{\Delta H_i^+}{RT^2}$$

Dans cette formule, a_i^β est l'activité du constituant i dans la phase β et $h_i^{+\beta}$, son enthalpie dans l'état de référence. $\Delta H_i^+ = h_i^{+\beta} - h_i^{+\alpha}$, représente l'enthalpie de changement de phase.

Lorsque les constituants de base A et B sont associés, dissociés ou réagissent entre eux, i est supérieur à 2, mais les activités des différents individus ne sont pas indépendantes, elles sont liées par la loi d'action de masse qu'on peut écrire, pour chacune des phases en équilibre :

$$V-2 \quad \sum_i \nu_{ip}^\alpha \mu_i = 0 \quad p = 1 \dots r \quad (T)$$

ν_{ip}^α représente le coefficient stoechiométrique du constituant i dans la réaction p . La notation (T) indique que la température est constante.

En outre, dans chaque phase, les activités sont liées par la relation de GIBBS-DUHEM :

$$V-3 \quad \sum_i x_i \frac{\text{Log} a_i^\beta}{x} = 0 \quad \sum_i y_i \frac{\text{Log} a_i^\alpha}{y} = 0 \quad (T)$$

où x et y sont les fractions molaires globales de B dans α et β ,
 x_i et y_i sont les fractions molaires du constituant i dans les
deux phases.

Pour exploiter les propriétés thermodynamiques du système,
il est particulièrement commode de représenter le diagramme en
coordonnées de LE CHATELIER dans lequel $\log(1-x)$ ou $\log x$ sont
exprimés en fonction de $\frac{1}{T}$.

Dans la relation V-1, a_i^β et a_i^α sont exprimés en fonction
de x mais différents cas doivent être envisagés suivant la nature
du système considéré.

1. A et B ne sont pas dissociés

Courbes d'équilibre de A

En prenant comme état de référence A pur, l'intégration de la
formule V-1 conduit à :

$$\text{Log} a_A^l - \text{Log} a_A^s = \int_{T_A}^T \frac{\Delta H_A^\circ}{RT^2} dT$$

où ΔH_A° est l'enthalpie de fusion de A et T_A la température de
fusion.

La variation ΔH_A° avec la température est donnée par la loi de
KIRCHHOFF :

$$\frac{d\Delta H_A^\circ}{dT} = \Delta C_A$$

ΔC_A représente la variation de la capacité calorifique molaire de
A pur.

Cependant, lorsque l'écart de température entre T et T_A n'est pas
important, on peut négliger la variation de ΔH_A° avec T .

Dans ces conditions, en passant aux logarithmes décimaux :

$$V-4 \quad \log(1-x) - \log(1-y) = \frac{\Delta H_A^\circ}{4,575} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right) - \text{Log} \frac{\gamma_A^l}{\gamma_A^s}$$

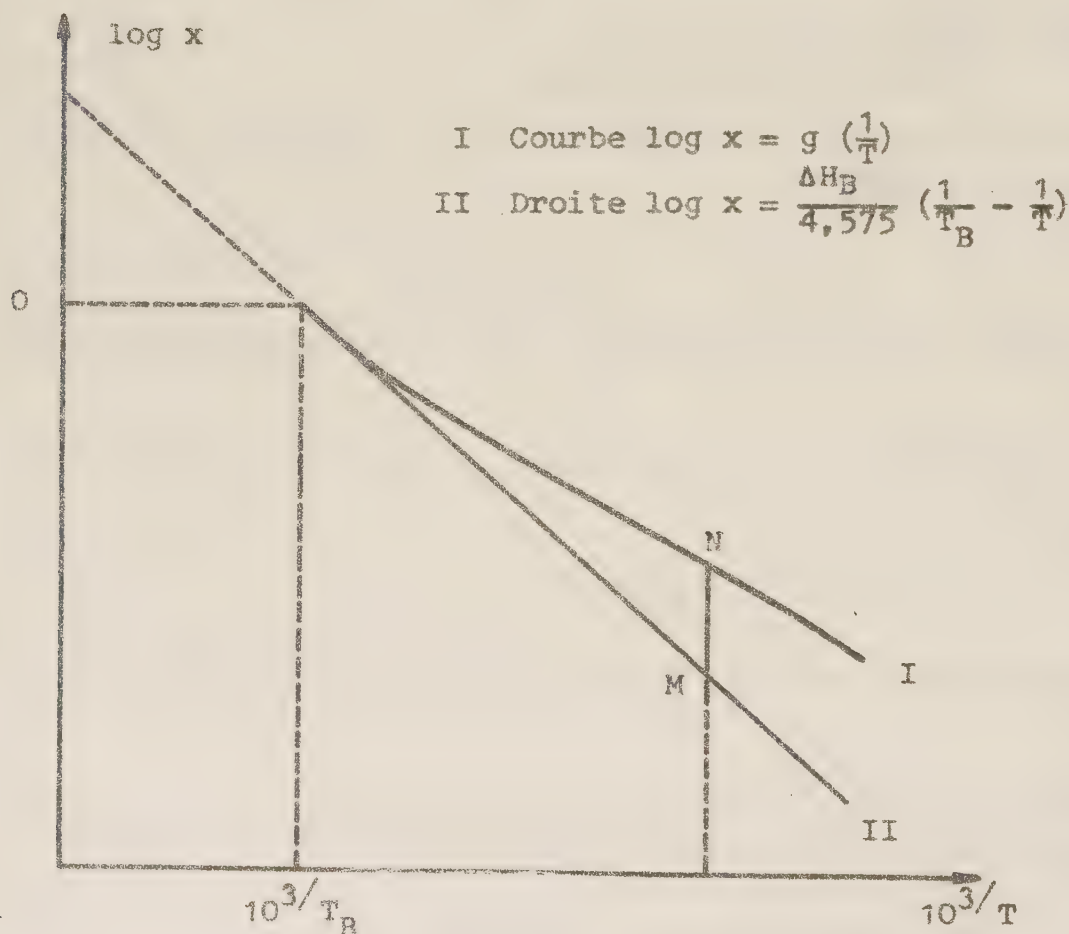
$$4,575 = 2,303 \times R$$

Avec la même approximation, on a, pour le liquidus et le solidus de B :

$$\log x - \log y = \frac{\Delta H_B^\circ}{4,575} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) - \text{Log} \frac{\gamma_B^1}{\gamma_B^s}$$

a - Si le système ne présente pas de solution solide terminale, la courbe $\text{Log} (1-x) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ a pour pente limite, lorsque $x \rightarrow 0$, $\frac{\Delta H_A^\circ}{4,575}$ et, de même, la courbe $\text{Log} x = g \left(\frac{1}{T} \right)$ a pour pente limite $\frac{\Delta H_B^\circ}{4,575}$.

Il est possible de calculer graphiquement l'activité de A ou de B. Par exemple, la figure 47, relative à B, montre que le vecteur $\vec{MN}$ a pour valeur algébrique $-\log \gamma_B$.



- Figure 47 -

b - Si le système présente une solution solide terminale, les courbes expérimentales $\log (1-x) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ et $\log x = g \left(\frac{1}{T} \right)$ ne sont plus tangentes aux droites d'équations :

$$\log (1-x) = + \frac{\Delta H_A^\circ}{4,575} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{et} \quad \log x = + \frac{\Delta H_B^\circ}{4,575} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right)$$

aux points de coordonnées $(0, \frac{1}{T_A})$ et $(0, \frac{1}{T_B})$.

Les pentes du liquidus et du solidus sont liées, en un point quelconque du diagramme par la relation :

$$\frac{d\text{Loga}_A^l}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{d\text{Loga}_A^s}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_A^\circ}{R}$$

$$\frac{d\text{Loga}_B^l}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{d\text{Loga}_B^s}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_B^\circ}{R}$$

Si les solutions sont parfaites, ces relations se réduisent à :

$$\frac{d\log(1-x)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{d\log(1-y)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_A^\circ}{4,575}$$

V-5

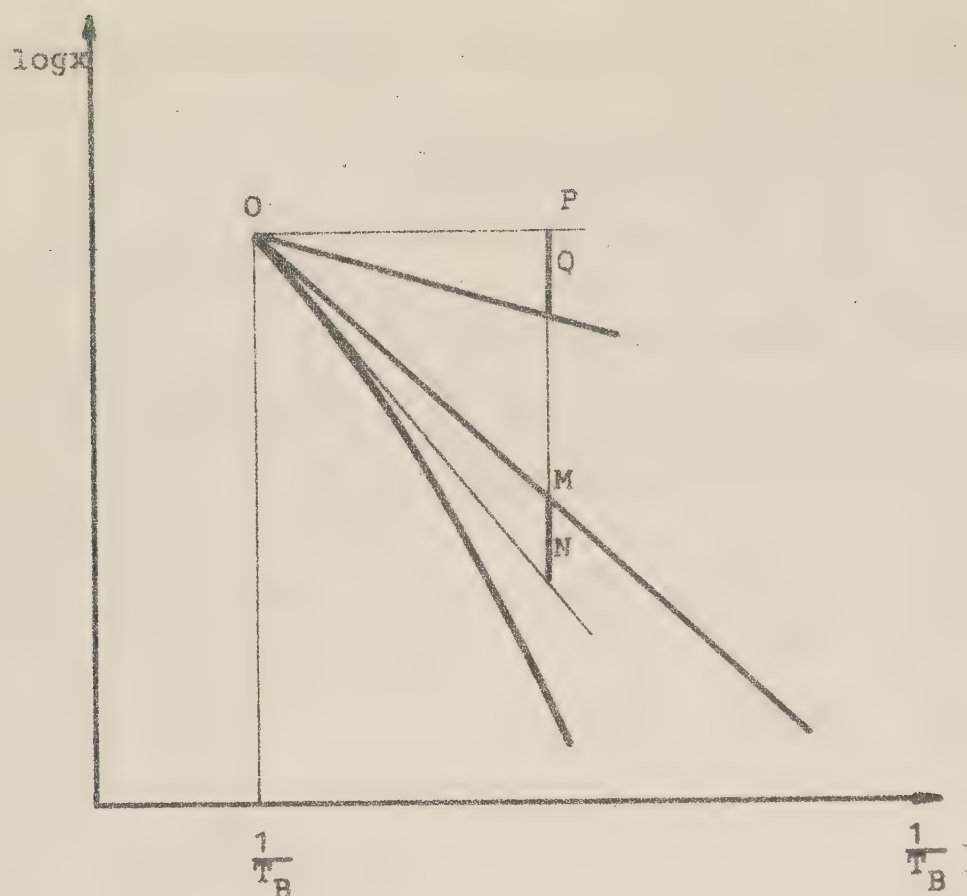
$$\frac{d\log x}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{d\log y}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_B^\circ}{4,575}$$

Ces relations permettent une détermination graphique du solidus lorsqu'on connaît le liquidus : si, par exemple, on observe une zone terminale de solution solide au voisinage de B (figure 48).

$$\frac{\overline{PN}}{\overline{OP}} = \left[\frac{d\text{Log}x}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_1 \quad \text{représente la valeur limite de la pente du liquidus.}$$

De même :

$$\frac{\overline{PM}}{\overline{OP}} = \frac{\Delta H_B^\circ}{4,575}$$



- Figure 48 -

La formule V-5 permet de déduire que :

$$\left[\frac{d \log x}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_1 = \frac{\overline{MN}}{\overline{OP}}$$

D'où la construction : il suffit de reporter, à partir de P, $\overline{PQ} = \overline{MN}$ pour avoir la tangente limite au solidus OQ.

Pour obtenir le solidus à partir du liquidus dans le cas d'un système parfait, la formule V-5 permet de déterminer la direction de la tangente au solidus en un point quelconque du diagramme. Le solidus est l'enveloppe des tangentes et on peut l'obtenir par une méthode analogue à celle que préconisait POTIER (97) pour la détermination graphique des coefficients d'activité par application de la formule de GIBBS-DUHEM.

2. A n'est pas dissocié, tandis que B se décompose dans la phase β
suivant la réaction :



La relation (1) reste applicable.

Lorsque $x \rightarrow 0$, $\gamma_A^\beta \rightarrow 1$, $\gamma_A^\alpha \rightarrow 1$; l'intégration conduit à :

$$\text{Log} \frac{1-x}{D} - \text{Log} (1-y) = \int_{T_A}^T \frac{\Delta H_A^\circ}{RT^2} dT$$

avec $D = 1 + (p+q-1) x \cdot \delta$ [δ est le degré de dissociation de B et a pour limite 1]. On en déduit que les pentes limites du liquidus et du solidus sont liées par :

$$(p+q) \left[\frac{d\text{Log}(1-x)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_0 - \left[\frac{d\text{Log}(1-y)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_0 = - \frac{\Delta H_A^\circ}{R}$$

Lorsque $x \rightarrow 1$, un calcul similaire montre que :

$$\left[\frac{d\text{Log}x}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_1 - \left[\frac{d\text{Log}y}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_1 = \frac{\Delta H_B^\circ}{R}$$

où ΔH_B représente l'enthalpie de fusion et de dissociation.

3. A et B sont dissociés dans la phase β
suivant les réactions :



L'évaluation des pentes limites devient plus délicate. Le calcul a été effectué de façon rigoureuse et doit faire l'objet d'une publication ultérieure. Il montre que :

• lorsque $x \rightarrow 0$:

$$q \left[\frac{d\text{Log}(1-x)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_0 - \left[\frac{d\text{Log}(1-y)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_0 = - \frac{\Delta H_A^\circ}{R}$$

• lorsque $x \rightarrow 1$:

$$n \left[\frac{d\text{Log}x}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_1 - \left[\frac{d\text{Log}y}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_1 = - \frac{\Delta H_B^\circ}{R}$$

On retrouve le théorème de STORTENBECKER exprimant que les individus non communs interviennent seuls dans l'abaissement cryoscopique.

B - APPLICATION AUX SYSTEMES ETUDIES

Les données thermochimiques et cristallographiques nécessaires pour définir et discuter les propriétés thermodynamiques des binaires établis dans ce travail sont résumées dans le tableau 26.

Dans le cas des binaires MF-TlF, les deux constituants sont dissociés. En tenant compte des relations V-1 et V-2 on obtient, en supposant que la dissociation est totale à toutes les concentrations, les mêmes formules que précédemment.

Courbes d'équilibre de TlF :

$$\log (1-x) - \log (1-y) = \frac{\Delta H_{TlF}}{4,575} \left(\frac{1}{T_{TlF}} - \frac{1}{T} \right) - \log \frac{\gamma_{TlF}^1}{\gamma_S^1}$$

Courbes d'équilibre de MF :

$$\log x - \log y = \frac{\Delta H_{MF}}{4,575} \left(\frac{1}{T_{MF}} - \frac{1}{T} \right) - \log \frac{\gamma_{MF}^1}{\gamma_{MF}^S}$$

où ΔH représente l'enthalpie de fusion et de dissociation.

Cependant, les coefficients d'activité qui apparaissent ici ne sont pas ceux définis plus haut, ils correspondent à :

$$\gamma_{TlF}^1 = \gamma_{Tl}^1 \cdot \gamma_F^1 / \gamma_{Tl}^+ \gamma_F^+ \quad \text{et} \quad \gamma_{MF}^1 = \gamma_M^1 \cdot \gamma_F^S / \gamma_M^+ \gamma_F^+$$

Système TlF-LiF

Les calculs n'ont été effectués que pour la branche de liquidus relative à LiF, la branche de TlF étant trop courte pour qu'on puisse exploiter les résultats expérimentaux. La variation de l'enthalpie de fusion de LiF en fonction de la température est tout à fait négligeable, d'autant plus que l'enthalpie de fusion n'est pas connue avec une grande précision.

La figure 50 présente les résultats obtenus. Sur le diagramme sont portés les points du liquidus relatif à LiF en même temps que la droite d'équation :

$$\log x = \frac{\Delta H_f}{4,575} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

La droite est tangente à la courbe expérimentale au point de fusion du sel pur : le système ne présente pas de solution solide terminale du côté de LiF. De plus, la solution n'est pas parfaite.

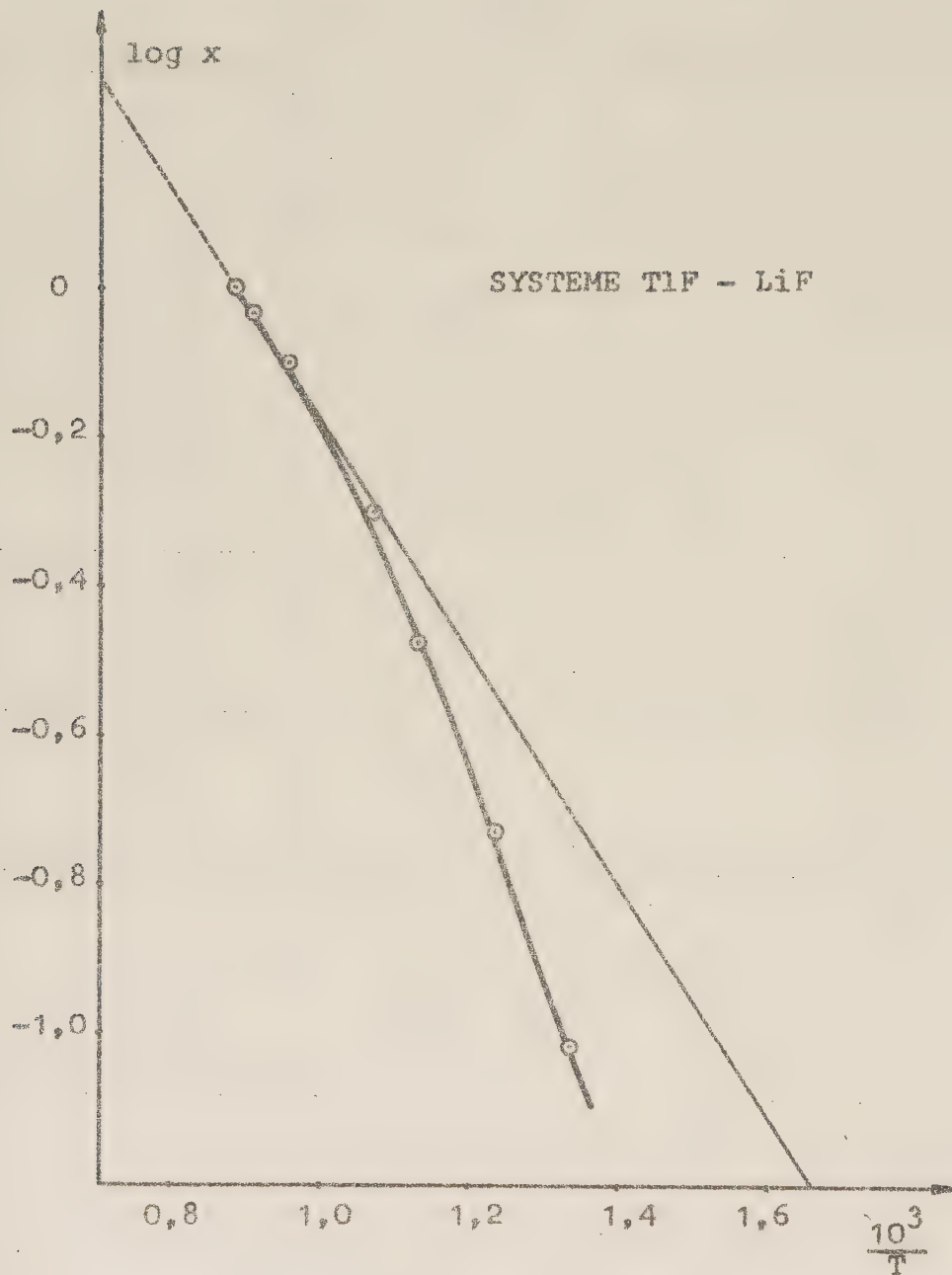
T A B L E A U 26

	Rayon ionique du cation Å	Systèmes cristal- lins et tem- pérature de tran- sition éventuelle	Dimension de la maille cristalline Å
LiF	0,60 (12)	c.f.c. (26)	$a_o = 4,027$
NaF	0,95 (12)	c.f.c. (26)	$a_o = 4,64$
KF	1,33 (12)	c.f.c. (26)	$a_o = 5,347$
RbF	1,48 (12)	c.f.c. (27)	$a_o = 5,654$
CsF	1,69 (12)	c.f.c. (26)	$a_o = 6,008$
TlF	1,49 (13)	orthorhombique $\theta_T = 82^\circ\text{C}$ (13)	$a_o = 5,190$ $b_o = 5,506$ (13) $c_o = 6,092$
		quadratique (28)	$a_o = 3,771$ (28) $c_o = 6,115$
HF		orthorhombique (45)	$a_o = 3,42$ $b_o = 4,32$ $c_o = 5,41$

T A B L E A U 26 (suite)

	Energie réticulaire Kcal.mole ⁻¹	Température °C et enthalpie de fusion Kcal. mole ⁻¹	Chaleurs spécifiques (98) C _p cal.deg ⁻¹ .mole ⁻¹ *		
			a	b.10 ³	c.10 ⁻⁵
LiF	- 247 (14)	T _f = 848 (16) ΔH = 7,2 (17)	solide 9,14 liquide 15,50	5,19	
NaF	- 217 (15)	T _f = 995 (18,19) ΔH = 7,8 (20)	10,40	3,88	- 0,33
KF	- 192 (15)	T _f = 856 (21) ΔH = 6,75(22,23)	11,02	3,12	
RbF	- 183 (15)	T _f = 796 (24) ΔH = 5,13 (29)	11,94	2,37	
CsF	- 172 (15)	T _f = 711 (25) ΔH = 4,08 (29)	11,3	2,71	
TlF	- 237	T _f = 327 (30,31) ΔH = 3,24 (31)			
HF		T _f = - 83 (44) ΔH = 0,9386 (44)			
H ₂ O		ΔH = 1,436 (98)	liquide 18,03 vapeur 7,17	2,56	0,08

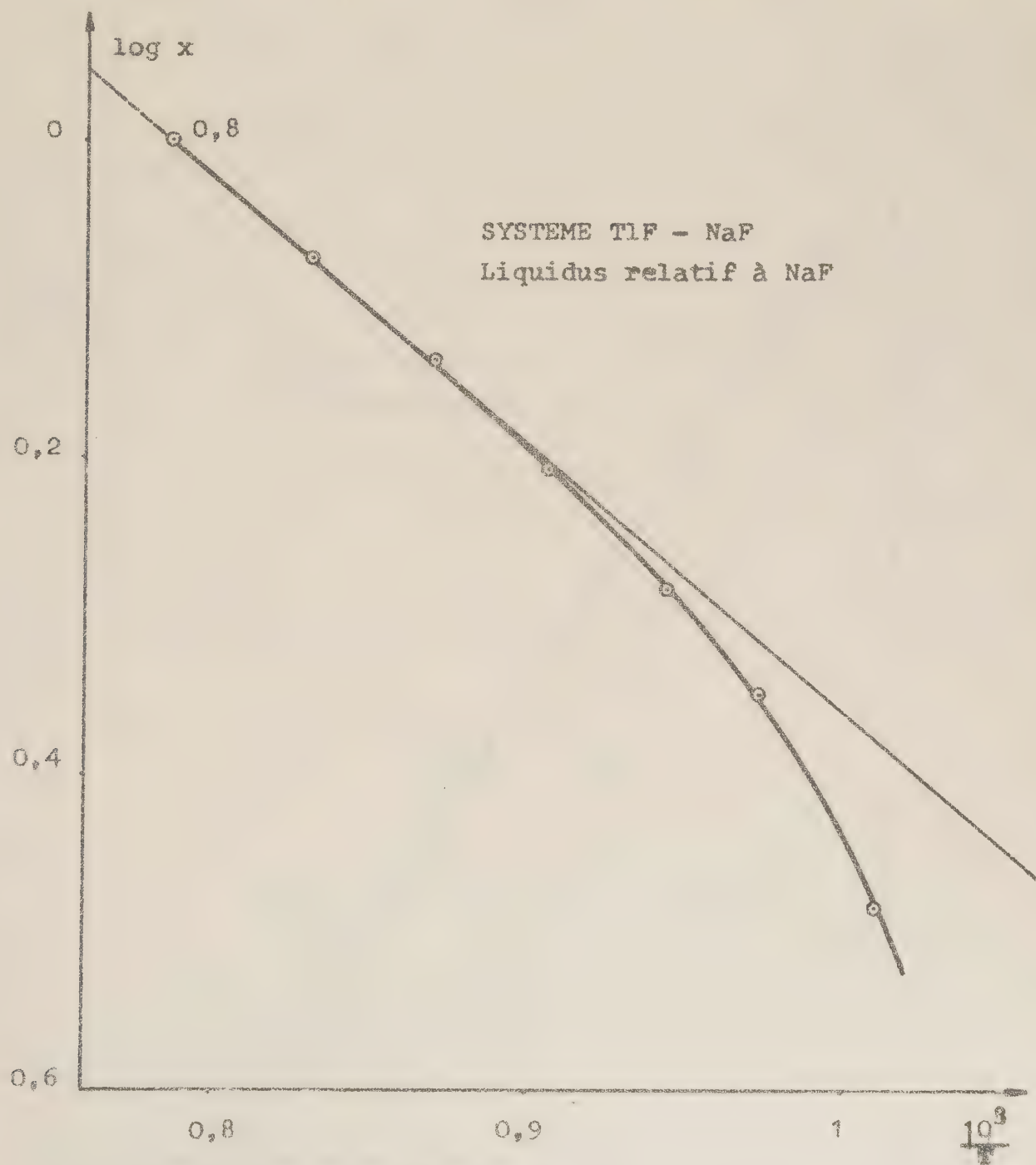
* C_p = a + bT + cT⁻²



- Figure 50 -

Système TlF-NaF

Dans la figure 51 sont portés les résultats relatifs à la branche de liquidus de NaF. Ils montrent que le système a un comportement idéal dans un domaine étendu de température et de composition. Les coefficients d'activité de NaF dans la solution saturée en sel alcalin, déduits de la courbe sont donnés dans le tableau suivant. Ils restent partout très voisins de l'unité. Ici encore, les activités moyennes sont exprimées par $\tau = \sqrt{\gamma_{\text{NaF}}}$.

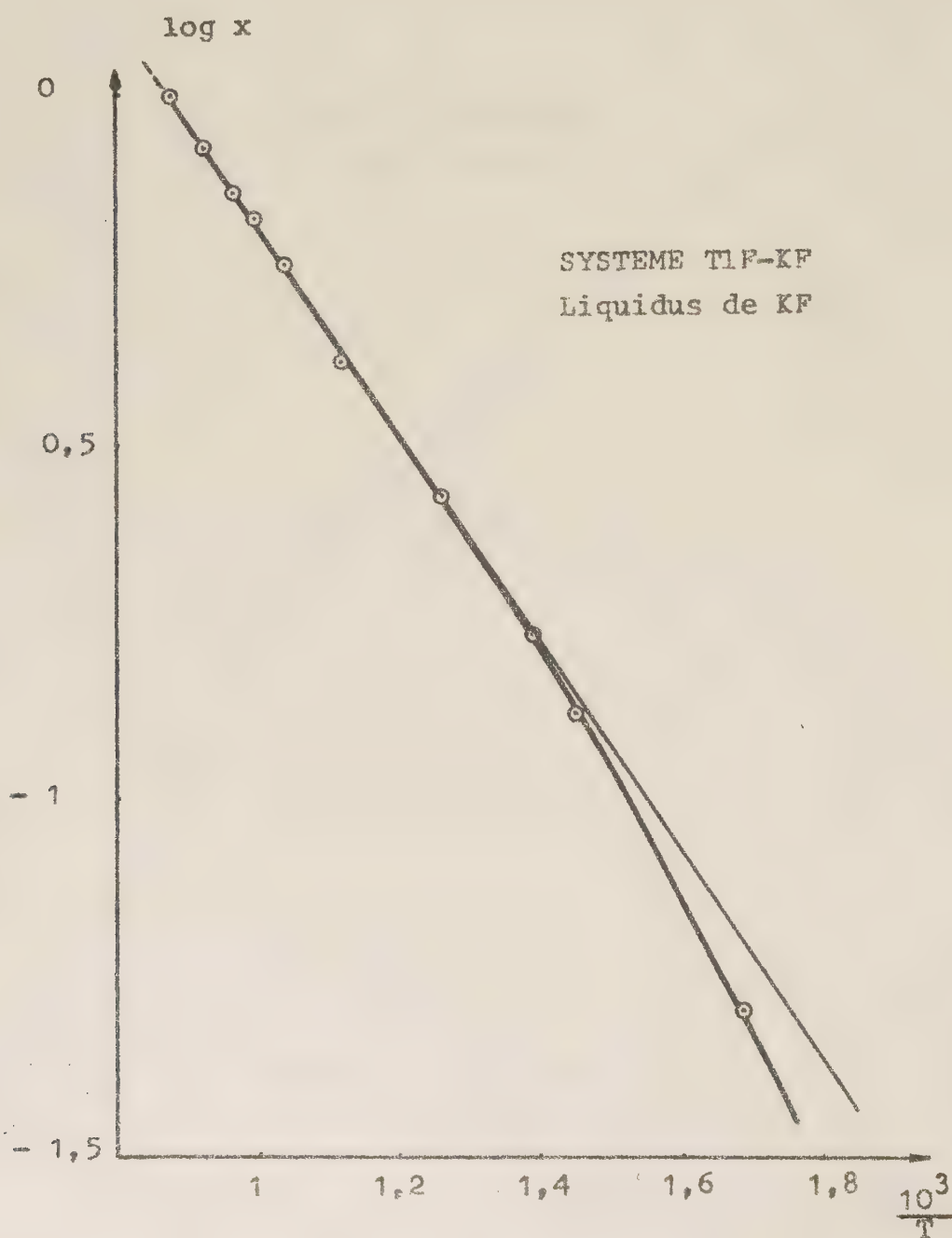


- Figure 51 -

Coefficients d'activité de NaF dans la solution
saturée en sel alcalin

T°C	536	635	754	785	907	995
$-\log \gamma_{\text{NaF}}$	0,080	0,072	0,034	0,016	0	0
x	0,143	0,248	0,445	0,520	0,621	1

Système TlF-RbF



- Figure 52 -

Système TlF-KF

La figure 52 montre que la courbe représentant les points expérimentaux reste confondue avec la droite $\log x = \frac{\Delta H_f}{4,575} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$ dans un domaine encore plus étendu de température et de composition. La solution de TlF dans KF est pratiquement parfaite.

Système TlF-RbF

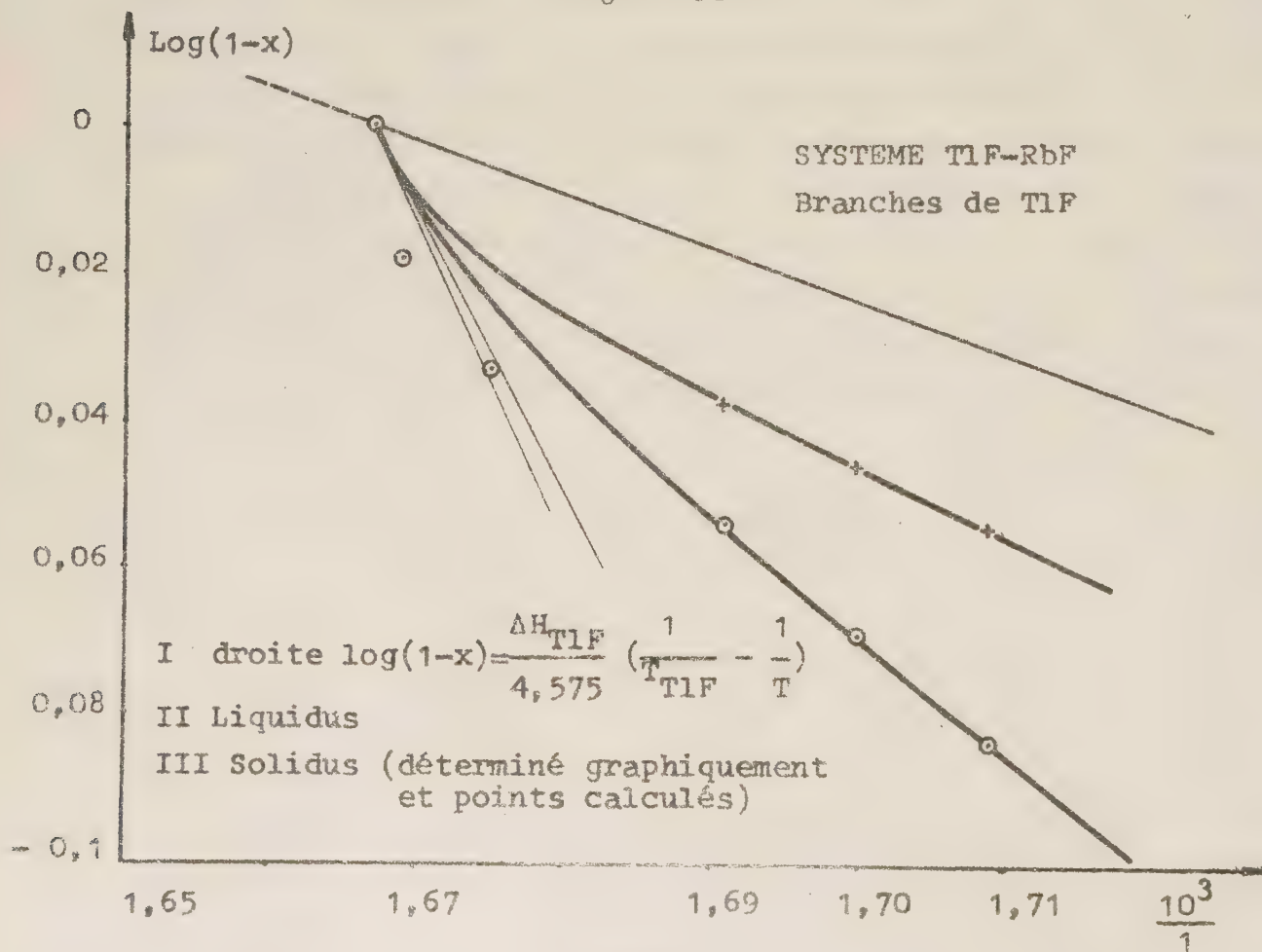
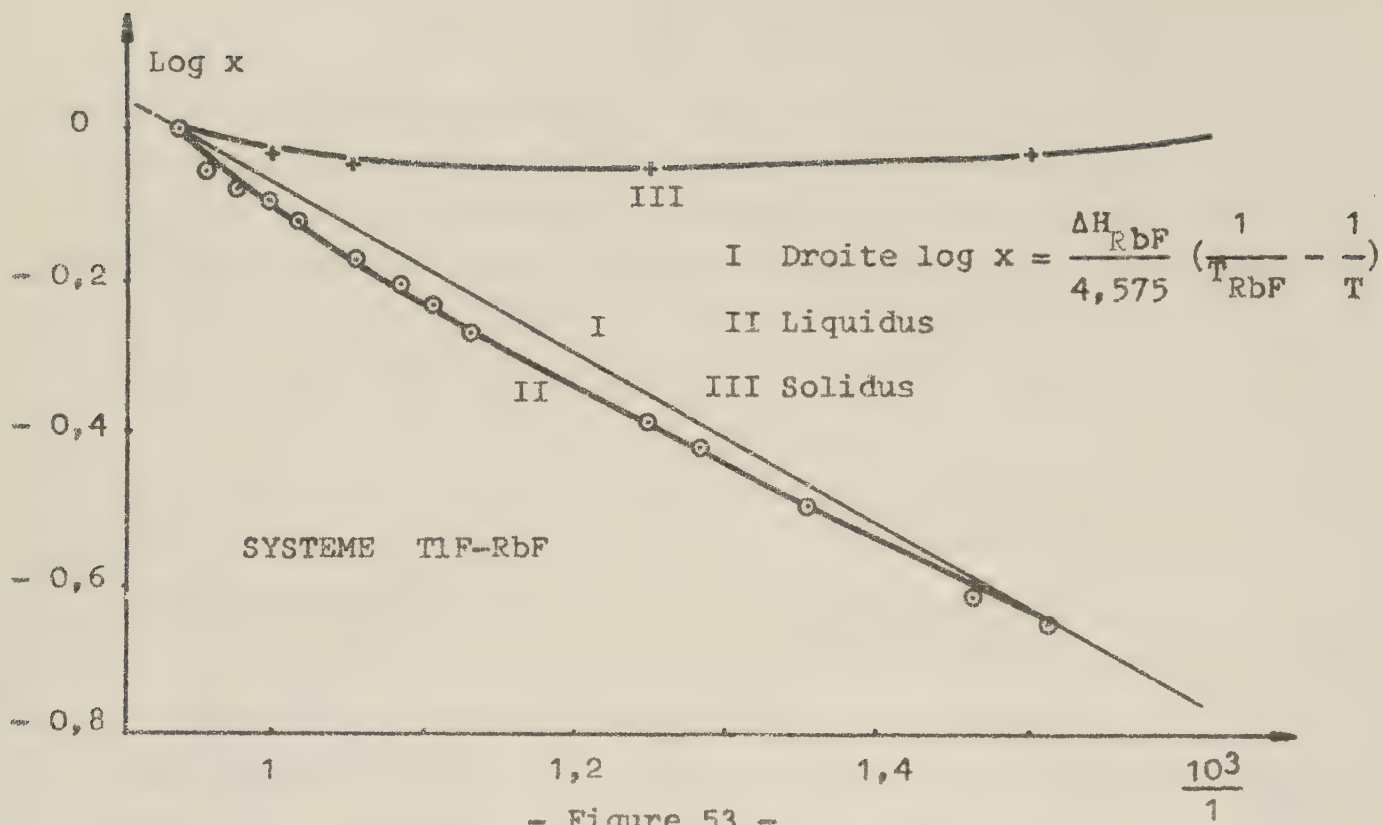
Les diagrammes de LE CHATELIER ont été tracés pour les deux branches de liquidus (figures 53 et 54).

Ils montrent que les tangentes limites des courbes expérimentales ne sont plus confondues avec les droites de pente $\frac{\Delta H_f}{4,575}$. On a donc, dans ce cas, des zones terminales de cristaux mixtes. Il est possible de déterminer les courbes de solidus en utilisant la construction graphique indiquée au début de ce chapitre ou en calculant les courbes point par point. En effet, l'examen des binaires MF-TlF où M = Li, Na ou K permet de constater que le comportement est de plus en plus voisin de l'idéalité à mesure que la masse atomique du cation augmente. On peut en déduire qu'au système TlF-RbF doivent correspondre des solutions pratiquement parfaites, pour lesquelles :

$$\frac{d \log x}{d \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{d \log y}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H_{RbF}}{4,575} = - 1,1213$$

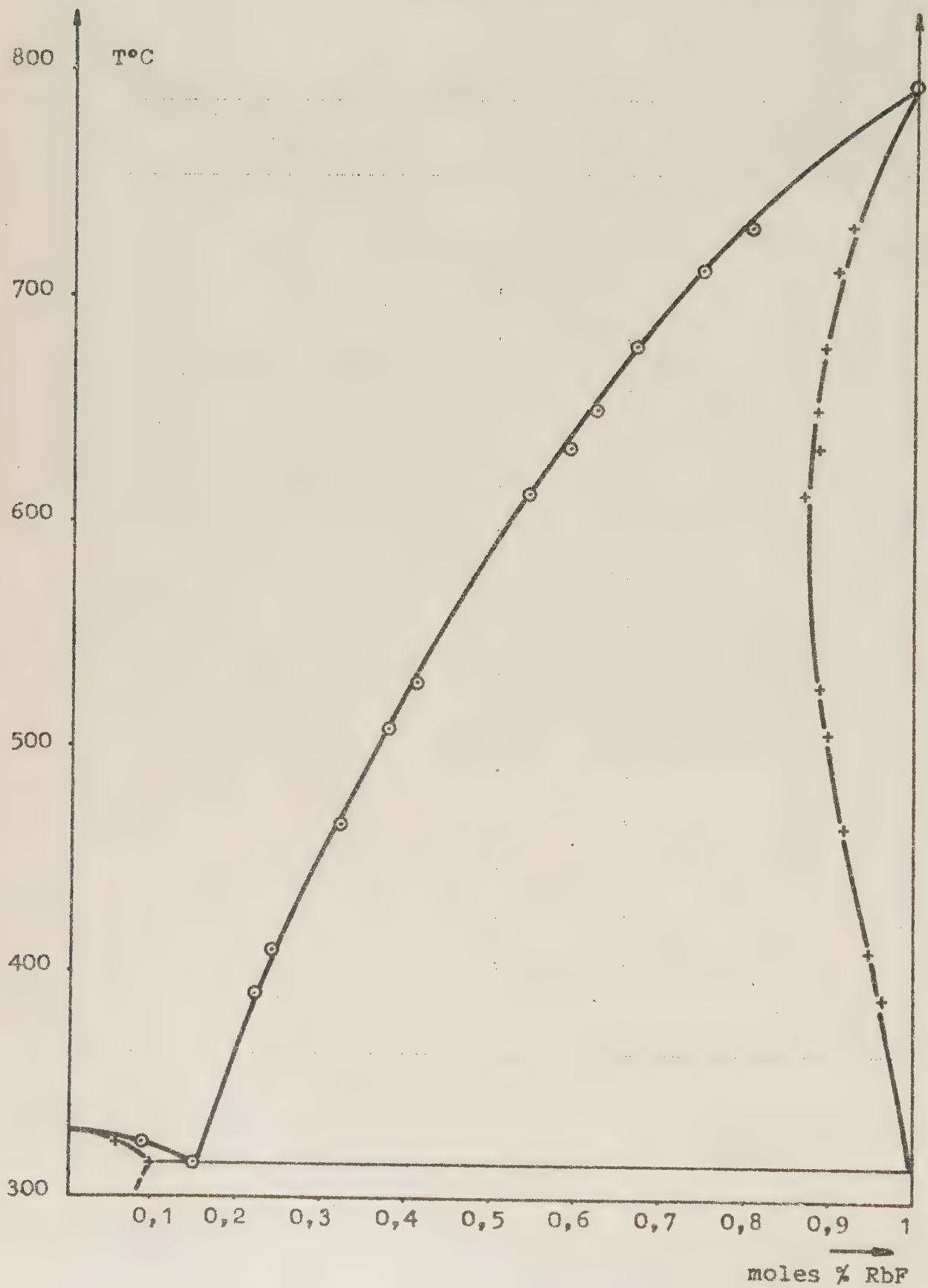
$$\frac{d \log(1-x)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{d \log(1-y)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H_{TlF}}{4,575} = - 0,708$$

Les valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau 27 et la figure 55.



T A B L E A U 27

Température °C	x	y	Phase solide Terminale
327	0	0	TlF
326	0,0426	0,041	TlF
324	0,0732	0,061	"
318	0,1188	0,082	"
315	0,1479	0,100	"
388	0,2225	0,964	RbF
411	0,242	0,919	"
466	0,3207	0,920	"
508	0,3775	0,896	"
527	0,4093	0,901	"
612	0,5380	0,867	"
632	0,5884	0,889	"
650	0,6235	0,883	"
677	0,6769	0,892	"
712	0,7430	0,904	"
730	0,8052	0,920	"
796	1	1	"



- Figure 55 -

Système TlF-CsF

Les diagrammes de LE CHATELIER sont établis pour les deux branches de liquidus (figures 56 et 57). Ici encore, le système présente des zones terminales de cristaux mixtes. Cependant, la détermination des solidus conduit à des résultats incorrects au-dessous de 544°C, pour la branche de CsF : les valeurs de y obtenues deviennent alors supérieures à l'unité. On peut attribuer cette anomalie à l'existence d'une combinaison équimoléculaire entre CsF et TlF.

Système RbF-H₂O

Une interprétation thermodynamique des résultats devient beaucoup plus difficile en raison de la complexité du diagramme liée à la dissociation de RbF et à l'existence de composés intermédiaires de formules RbF, n H₂O.

Les relations établies en tête de ce chapitre ne peuvent plus être utilisées sans réserves. Pour le liquidus de la glace, on a, en supposant que RbF est totalement dissocié :

$$\log x_A = \log \frac{1-x}{1+x} = \frac{\Delta H_{H_2O}^{\circ}}{4,575} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T} \right) - \log \gamma_{H_2O}$$

avec $\frac{\Delta H_{H_2O}^{\circ}}{4,575} = 313,6$

Pour le liquidus de RbF, on obtient, dans les mêmes conditions :

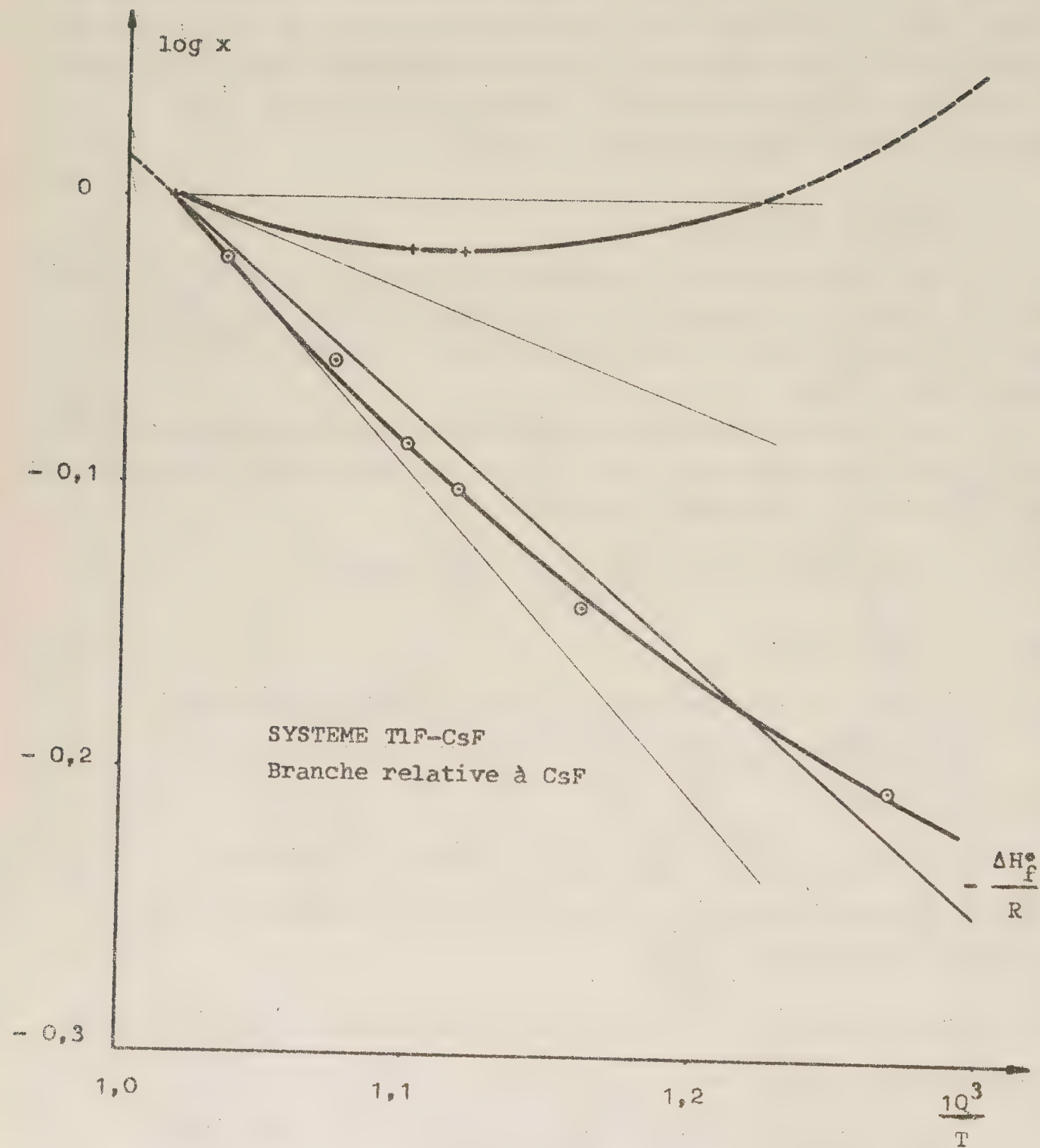
$$\log \frac{a_{RbF}^+}{a_{RbF}} = \log \frac{a_{Rb}^+}{a_{Rb}} \cdot \frac{a_F^+}{a_F^+} = \frac{\Delta H_{RbF}}{4,575} \left(\frac{1}{T_{RbF}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$2 \log \frac{x}{1+x} = \frac{\Delta H_{RbF}}{4,575} \left(\frac{1}{T_{RbF}} - \frac{1}{T} \right) - \log \gamma_{RbF}^1 - \log y \cdot \gamma_{RbF}^s$$

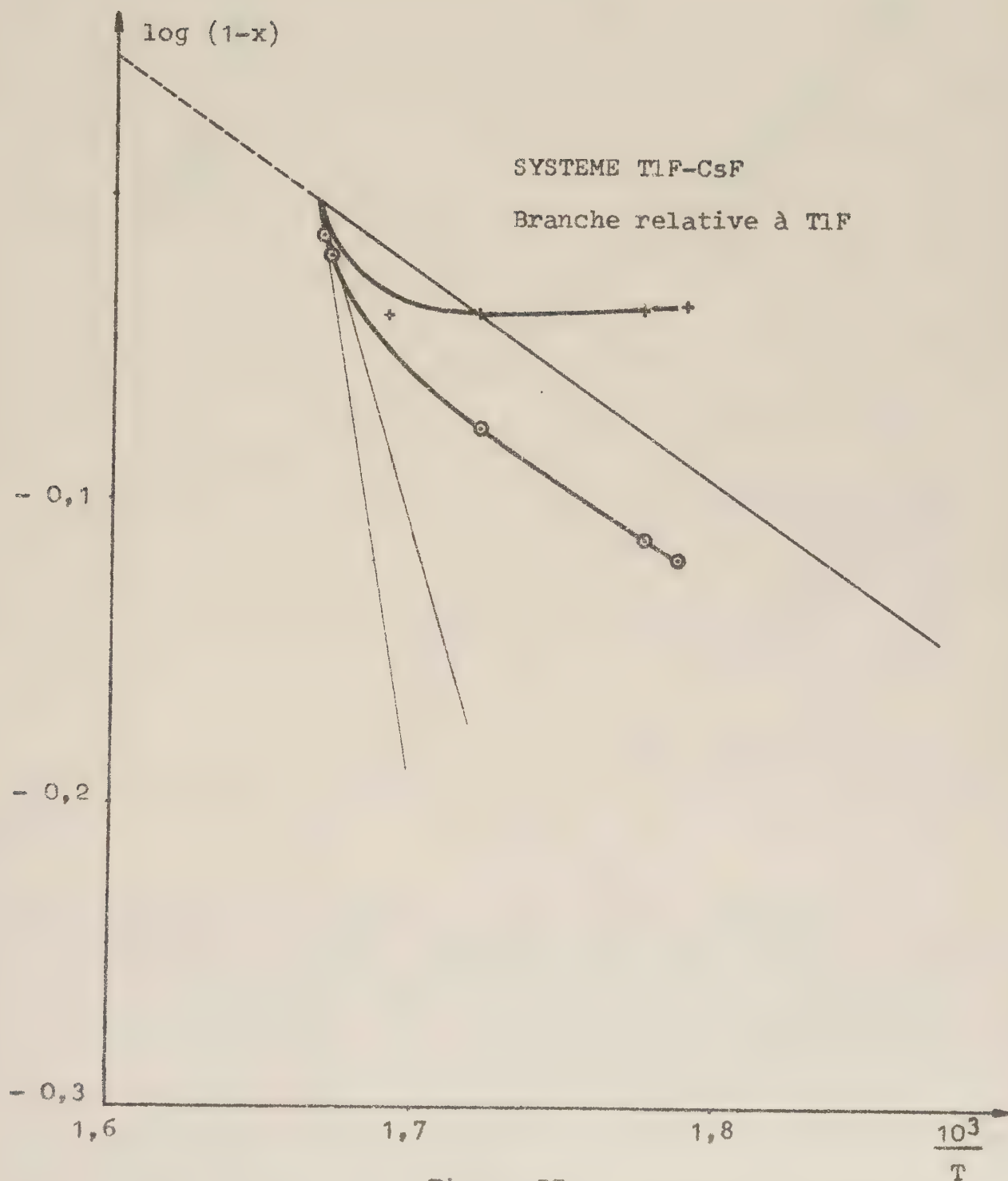
où ΔH est encore l'enthalpie de fusion et de dissociation et γ_{RbF}^1 représente la quantité $\frac{\gamma_{Rb}^1 \cdot \gamma_F^1}{\gamma_{Rb}^{+1} \gamma_F^{+1}}$

Dans les conditions $\sqrt{\gamma_{RbF}^1} = \tau$ représente le coefficient d'activité moyen des ions dans la solution.

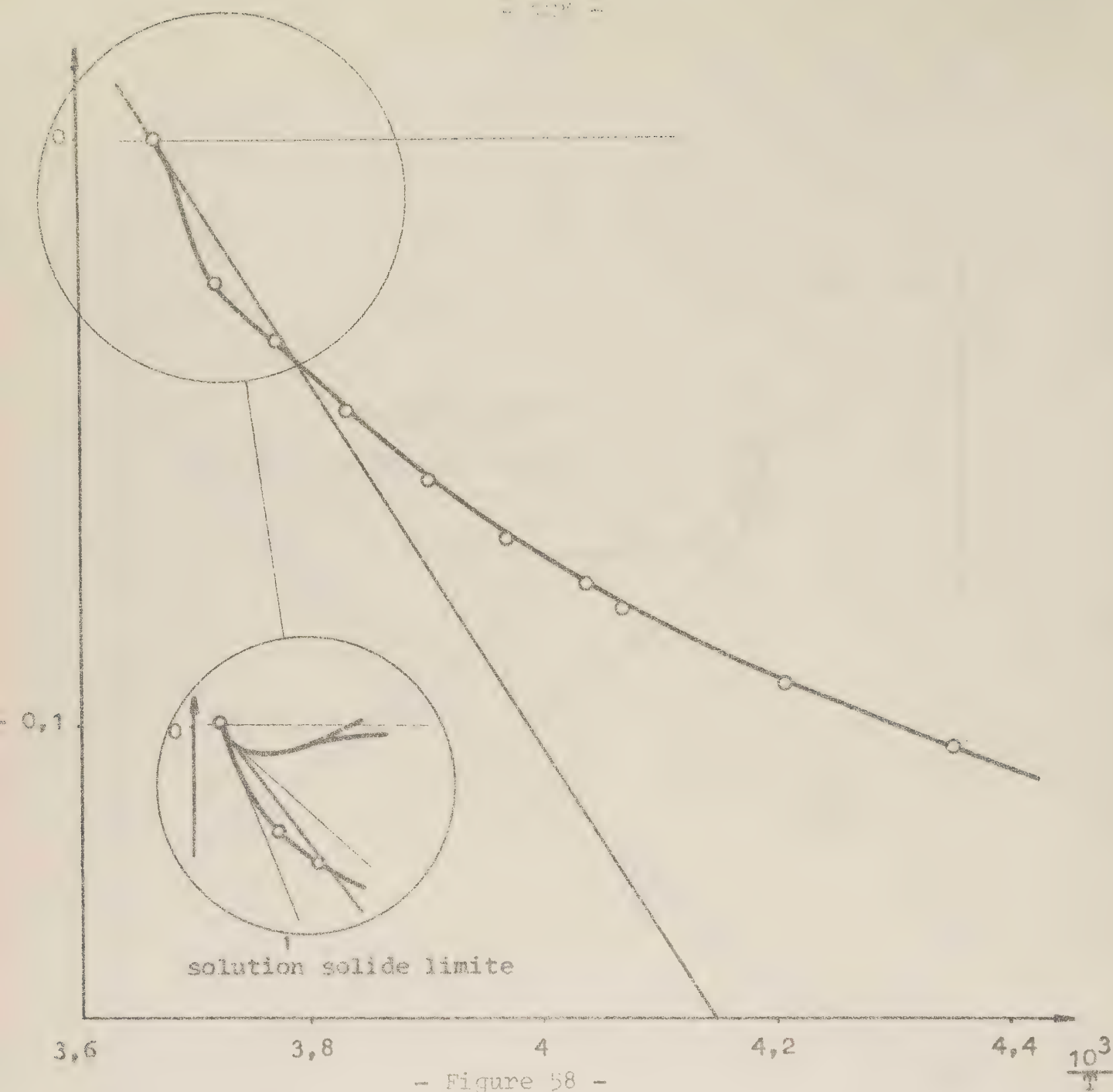
Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 58 et 60.



- Figure 56 -



- Figure 57 -



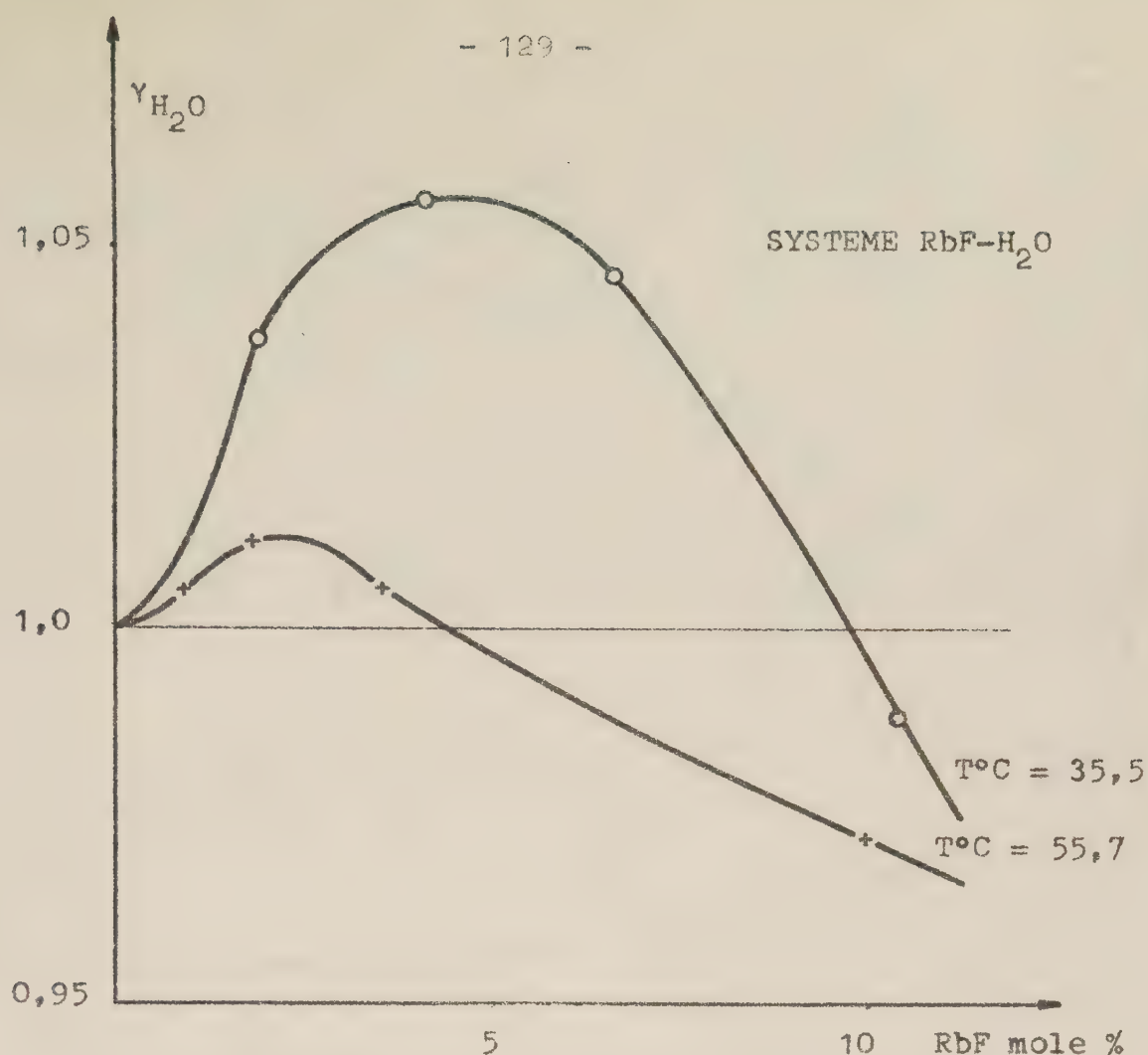
- Figure 58 -

Au voisinage de $x=0$, la courbe traverse la droite d'équation $\log x = \frac{\Delta H_f}{4,575} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$. Deux interprétations sont possibles :

- une zone très limitée de cristaux mixtes se manifeste ($y < 1$ mole pour cent) ;

- l'activité de l'eau devient très légèrement supérieure à l'unité (la valeur maximale observée est 1,016).

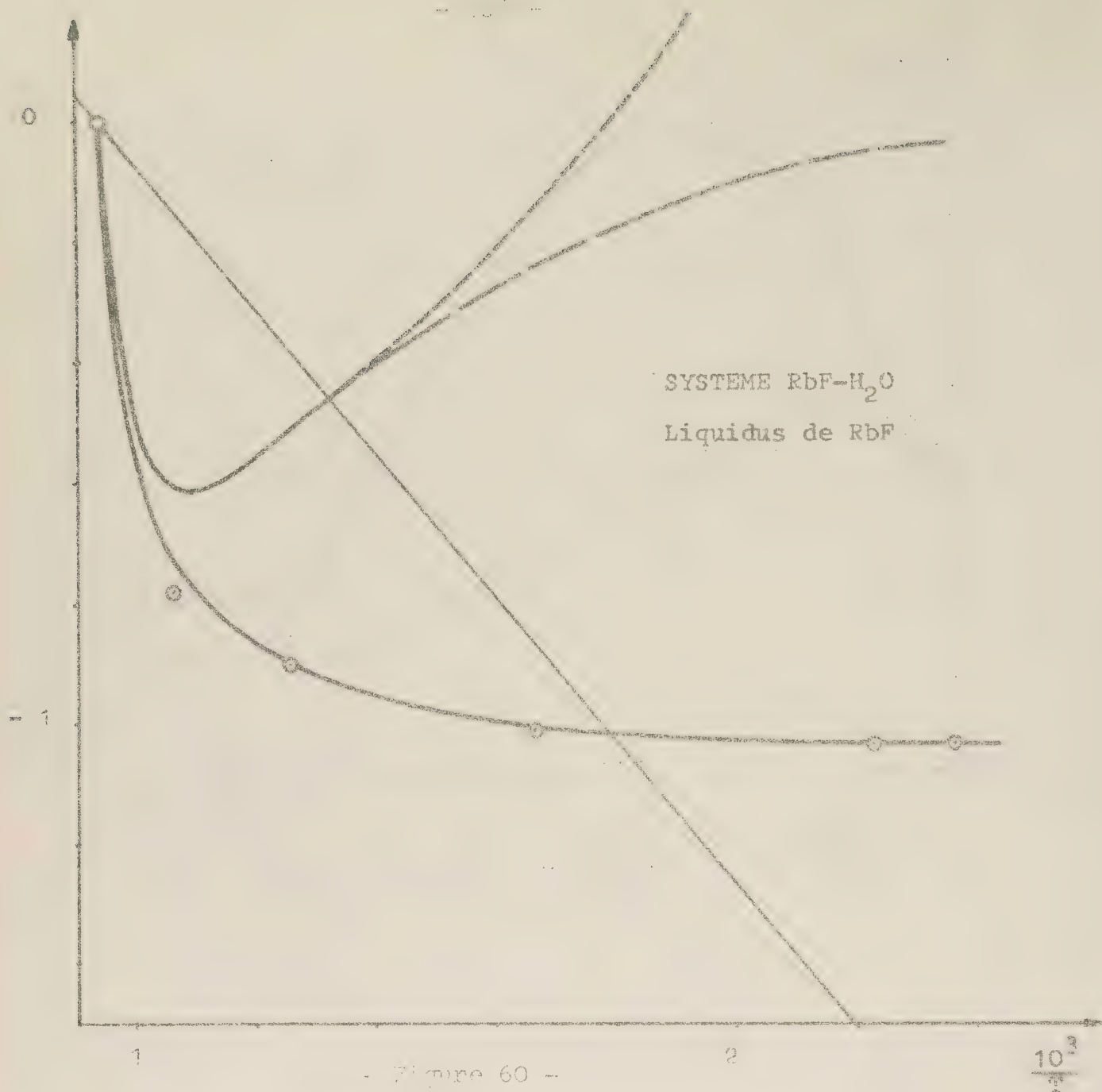
Cette deuxième hypothèse est la plus vraisemblable : en effet, les mesures de tension de vapeur des solutions de RbF, effectuées à 35,5 et 55,7°C conduisent à des résultats analogues (figure 59).



Facteurs d'activité de l'eau obtenus
à partir des mesures de tension de vapeur

- Figure 59 -

Au voisinage de $x = 1$, les points expérimentaux s'écartent beaucoup de la droite. On peut admettre qu'il y a une zone limitée de cristaux mixtes, mais les calculs n'ont pas grande signification. En effet, la solution n'est pas idéale : elle présente une zone terminale de solution solide et il est impossible, sans mesures complémentaires, de chiffrer la part due à chacun de ces phénomènes, (figure 60).



Etude du liquidus relatif à un hydrate RbF, $n \text{ H}_2\text{O}$ n = 2

L'équation de la courbe de liquidus est $d \log a_C = \frac{\Delta H_C^0}{RT^2} dT$

Le sel est dissocié en solution et l'application de la loi d'action de masse donne :

$$d \log a_C = d \log a_{\text{Rb}} \cdot a_F \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^n = \frac{d \log K}{dT} dT$$

C'est à dire, après intégration et passage aux logarithmes décimaux :

$$\log x_{\text{Rb}} \cdot x_F \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^n = \frac{\Delta H_C}{4,575} \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T} \right) - \log \frac{\gamma_{\text{Rb}} \gamma_F \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^n}{\gamma_{\text{Rb}}^+ \gamma_F^+ \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{+n}}$$

$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ est l'activité de l'eau, γ_{Rb} et γ_F sont les coefficients d'activité des ions Rb⁺ et F⁻ dans la solution.

On peut poser, comme précédemment
$$Y_C = \frac{Y_{Rb} \cdot Y_F \cdot Y_{H_2O}}{Y_{Rb}^+ Y_F^+ Y_{H_2O}^{+n}}$$

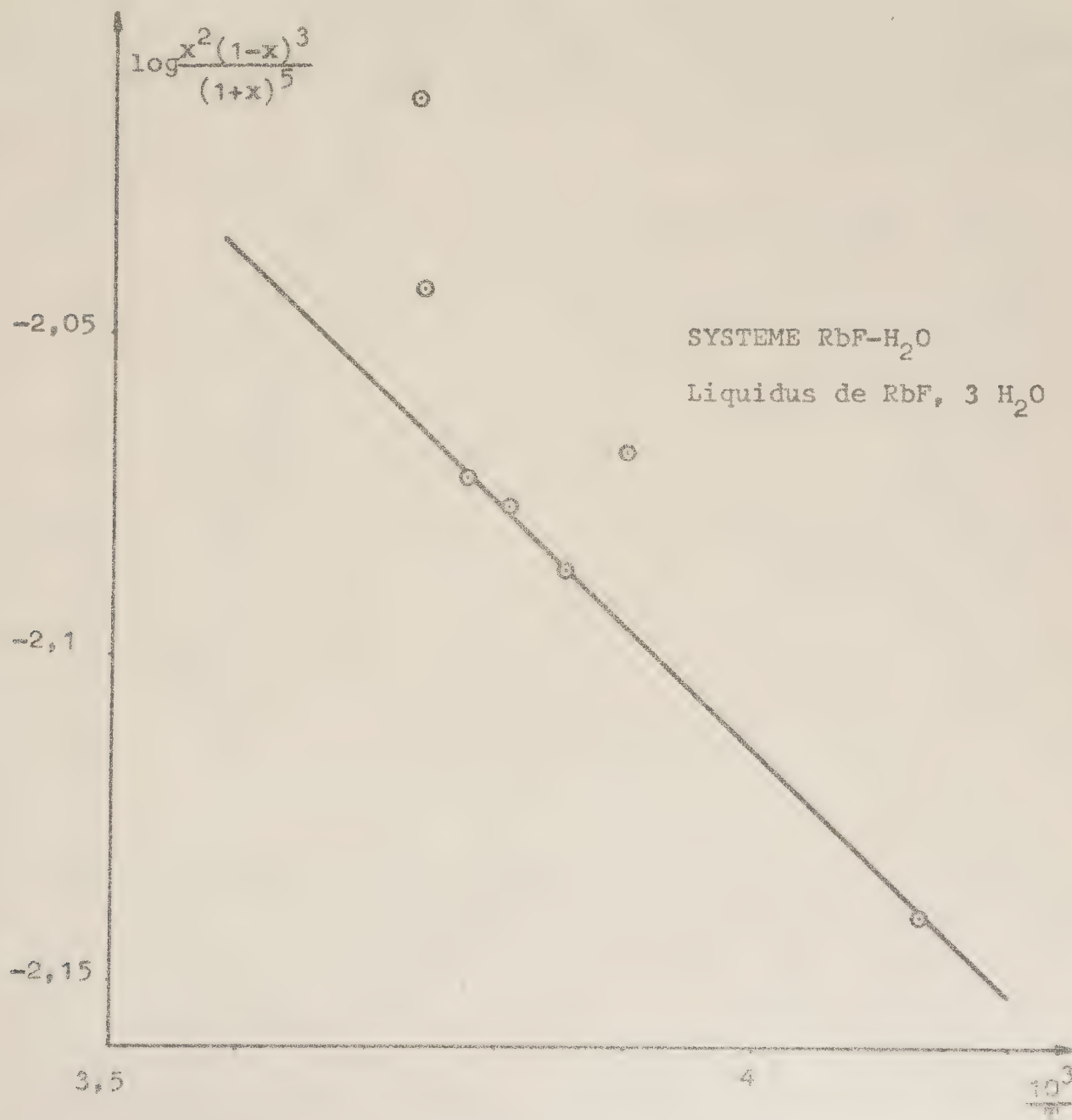
En admettant que la dissociation est totale :

$$x_{Rb} = \frac{x}{1+x} ; \quad x_F = \frac{x}{1+x} ; \quad x_{H_2O} = \frac{1-x}{1+x}$$

La formule précédente s'écrit :

$$\log \frac{x^2 \cdot (1-x)^n}{(1+x)^{n+2}} = \frac{\Delta H_C}{4,575} \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T} \right) - \log Y_C$$

Dans la mesure où $\log Y_C$ varie peu avec la concentration ou la température, la courbe exprimant $\log \frac{x^2(1-x)^n}{(1+x)^{n+2}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet d'évaluer ΔH_C .



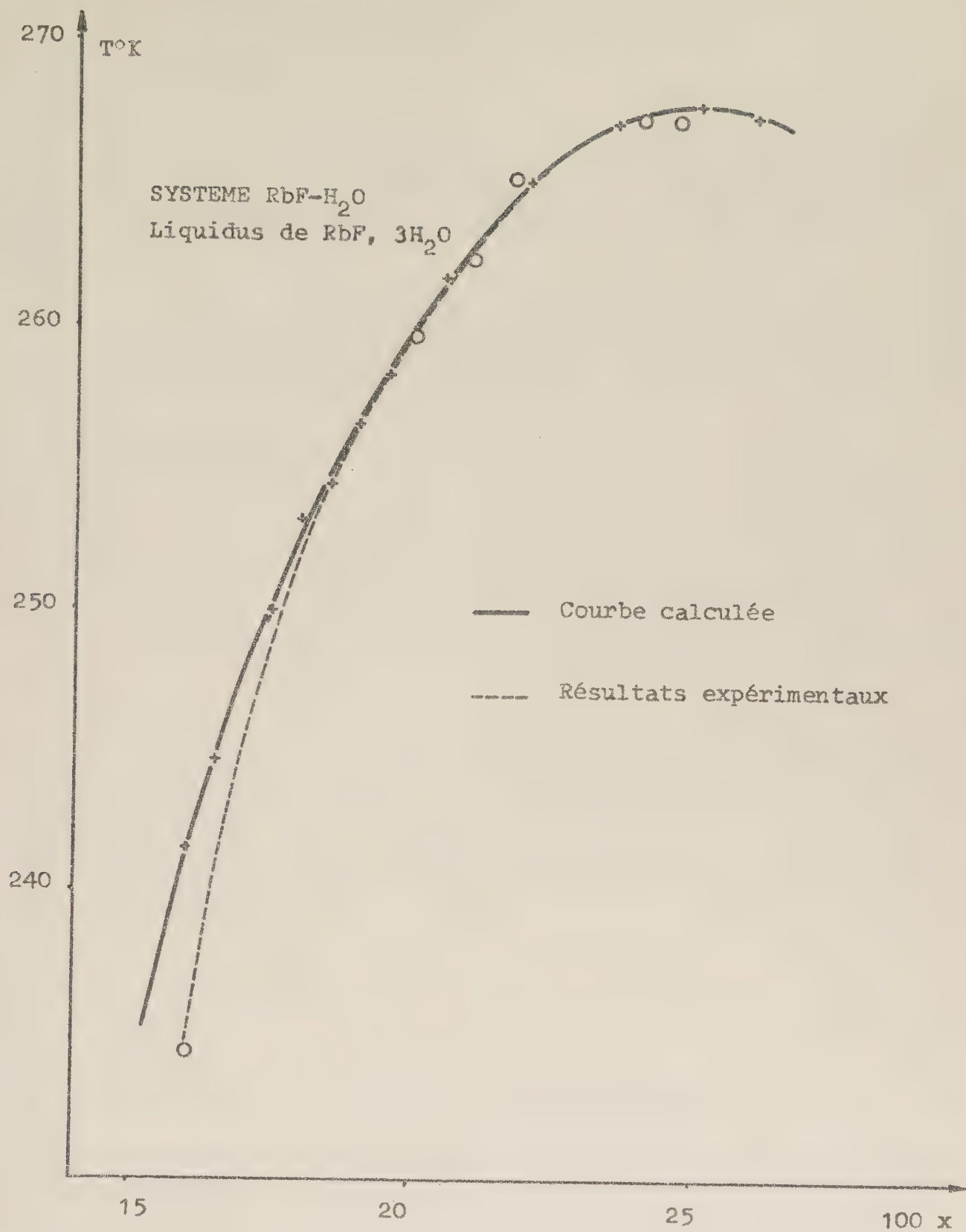
Le calcul a été effectué seulement pour l'hydrate $\text{RbF}, 3 \text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 61.

Trois des points expérimentaux correspondent à des valeurs aberrantes. Les autres points sont alignés et conduisent à :

$$\Delta H_C = 0,88 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Le calcul a été refait en sens inverse : c'est à dire que le logarithme de la fraction a été calculé pour différentes valeurs de x .

En se reportant sur la courbe de la figure 61, on déduit la température et on construit point par point une courbe théorique (figure 62). L'accord entre les résultats expérimentaux et les points calculés est excellent.



- Figure 62 -

DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, les binaires de la série MF-TlF où M = Li, Na, K, Rb, Cs ont été étudiés. Les diagrammes complets des équilibres liquide-solide ont été établis par mesures d'analyse thermique.

Tous ces systèmes présentent les caractères communs suivants :

- Pas de composés intermédiaires, sauf dans le cas de TlF-CsF où une combinaison équimoléculaire est observée ;
- Tous les diagrammes présentent une eutexie ;
- La miscibilité à l'état solide est nulle lorsque l'ion alcalin est petit (Li, Na ou K) et devient partielle avec Rb ou Cs. Les règles empiriques de HUME-ROTHERY sont applicables aux systèmes étudiés. Les ions ont même valence et des zones terminales de cristaux mixtes s'observent lorsque les rayons des ions M^+ et Tl^+ deviennent voisins ;
- A l'état fondu, les solutions mixtes TlF-MF sont idéales, sauf dans le cas du lithium. Il est alors facile de calculer, à partir du diagramme représenté en coordonnées de LE CHATELIER, le coefficient d'activité de LiF dans la solution. Ce coefficient γ_{LiF} est relié au coefficient d'activité moyen τ et aux facteurs d'activité des ions Li^+ et F^- par :

$$\gamma_{LiF} = \tau^2 = \frac{\gamma_{Li} \gamma_F}{\gamma_{Li}^+ \gamma_F^+}$$

Coefficients d'activité de LiF dans la solution saturée en LiF

T°C	425	535	612	669	763	816	848
$-\log \gamma_{LiF}$	0,33	0,18	0,09	0	0	0	0
x	0,0947	0,183	0,333	0,497	0,788	0,924	1

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire $\text{RbF-H}_2\text{O}$ a été établi en totalité.

Plusieurs méthodes expérimentales complémentaires ont dûes être mises en oeuvre pour préciser les particularités de ce système : analyse thermique directe à l'échauffement, sous la pression atmosphérique ou sous pression élevée ; mesures de solubilité, de tensions de vapeur ; analyse thermogravimétrique et radiocristallographie.

Cette étude permet de compléter la série des systèmes eau-fluorure alcalin. Les hydrates observés dans chacun des cas sont rassemblées dans le tableau suivant, en même temps que ceux observés avec NH_4F ou TlF , ce qui permet de mettre en évidence les analogies et les différences entre ces binaires.

Système	H y d r a t e s						
LiF-H ₂ O	pas d'hydrate						
NaF-H ₂ O	pas d'hydrate						
KF-H ₂ O	KF, 4H ₂ O		KF, 2H ₂ O				
RbF-H ₂ O	RbF, 4H ₂ O	RbF, 3H ₂ O	RbF, 2H ₂ O	2RbF, 3H ₂ O	RbF, H ₂ O	3RbF, H ₂ O	
CsF-H ₂ O	CsF, 3H ₂ O		2CsF, 3H ₂ O		CsF, H ₂ O		
NH ₄ F-H ₂ O					NH ₄ F, H ₂ O	4NH ₄ F, H ₂ O	
TlF-H ₂ O	pas d'hydrate						

Des 6 hydrates qui se manifestent dans le système, seuls les sels $2\text{RbF}, 3\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{RbF}, \text{H}_2\text{O}$ avaient été signalés par de FORCRAND.

Une représentation du diagramme en coordonnées de LE CHATELIER permet de montrer qu'une zone limitée de cristaux mixtes se manifeste au voisinage de la température de fusion de RbF , mais une détermination précise de ce domaine est impossible sans mesures complémentaires.

La courbe de solubilité de RbF , $3 \text{ H}_2\text{O}$ a pu être recalculée et les résultats obtenus sont en très bon accord avec l'expérience. L'enthalpie de fusion et de dissociation de ce sel est de 0,88 Kcal mole %.

Les équilibres liquide-vapeur, sous la pression atmosphérique des systèmes $\text{NaF-H}_2\text{O}$ et $\text{KF-H}_2\text{O}$ ont été étudiés par ébulliométrie.

Deux isothermes de tension de vapeur du binaire $\text{RbF-H}_2\text{O}$ ont été établies. Les coefficients d'activité de l'eau dans la solution de RbF s'en déduisent.

L'étude, à -10°C , d'une isotherme des systèmes ternaires $\text{NaF-HF-H}_2\text{O}$ et $\text{TlF-HF-H}_2\text{O}$:

- confirme qu'il n'existe pas de combinaison entre NaF et H_2O , ni entre TlF et H_2O ;
- met en évidence les composés TlF, HF et $2 \text{ TlF, } 3\text{HF}$.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - BERZELIUS, Pogg. Ann., 1, 17, (1824)
- 2 - TROOST, Ann. Chim. Phys. [7], 2, 22, (1894)
- 3 - K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, Z. Phys. Chem., Abt A, 146, 245, (1930)
- 4 - P.A. BOND et V.M. STOWE, J. Am. Chem. Soc., 53, 30, (1931)
- 5 - I.V. TANANAEV, Inst. Obs. Neorg. Khim., N.S. Kurnakov, n° 1, 33 (1954)
- 6 - A.W. JACHE et G.H. CADY, J. Phys. Chem., 56, 1106, (1952)
- 7 - R.L. ADAMCZACK, J.A. MATTERN et H. TIECKELMANN, J. Phys. Chem., 63, 2063, (1959)
- 8 - R.D. EULER, Univ. Microfilm, Pub. n° 19.694, (1954)
- 9 - G.H. CADY, J. Am. Chem. Soc., 56, 1431, (1934)
- 10 - K.R. WEBB et E.B.R. PRIDEAUX, J. Chem. Soc., 16, 111, (1939)
- 11 - R.V. WINSOR et G.H. CADY, J. Am. Chem. Soc., 70, 1500, (1948)
- 12 - V.O. RUFF et L. STAUB, Z. anorg. Chem., 212, 399, (1933)
- 13 - R.D. EULER et E.F. WESTRUM, J. Phys. Chem., 65, 1291, (1961)
- 14 - K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, Z. Phys. Chem., A 146, 249, (1930)
- 15 - E. PATERNO et PERATONER, Atti. Accad. Nazion. Lincei, (4), 6, 306, (1890)
- 16 - PELLINI et PEROGARO, Gazz. Chim. Ital., 38, 1, (1908)
- 17 - J.D.C. ANTHONY et L.J. HUDLESTON, J. Chem. Soc., 127, 1122, (1925)
- 18 - G.H. CADY et J.H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc., 52, 3839, (1930)
- 19 - J.L. HOLM, Acta. Chem. Scand., 19 (3), 638-44, (1965)
- 20 - A.G. BERGMAN et E.P. DERGUNOV, C.R. Acad. Sci. URSS, 31, 753, (1941)
- 21 - R.E. THOMA, ed. Oak Ridge National Laboratory, ORNL, 2548, 17, (1959)
- 22 - D.L. DEADMORE et J.S. MACHIN, J. Phys. Chem., 64, 824-5, (1960)

- 23 - J.H. PAYNE, J. Am. Chem. Soc., 59, 947, (1937)
- 24 - KURNAKOW et ZEMCZUSNYJ, Z. anorg. Chem., 52, 197-201, (1907)
- 25 - M.L. SHOLOKHOVICH, Zhur. Obshch. Khim., 25, 1900, (1955)
- 26 - F.P. PLATNOV, Trudy Moskov. Sel'sko Khoz Akad. im K.A. Timiryazeva n° 36, 42, (1946)
- 27 - NGUYEN-BA-CHANH, J. Chim. Phys., 61, (10), 1428-33, (1964)
- 28 - E.P. DERGUNOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 58, 1369, (1947)
- 29 - R.G. SAMUSEVA et V.E. PLYUSHCHEV, Zh. Neorgan. Khim., 6, 2139-41, (1961)
- 30 - I.V. TANANAEV, J. Gen. Chem. (URSS), 11, 267, (1941)
- 31 - J.C. GUIOT, Revue de Chimie Minérale, 4, 85, (1967)
- 32 - R.G. SAMUSEVA et V.E. PLYUSHCHEV, Zh. Neorgan. Khim., 10 (5), 1270-2, (1965)
- 33 - T. MYLIUS et H. FUNK, Ber., 30, 1798, (1897)
- 34 - A. DITTE, C.R. Acad. Sci., 123, 1282, (1896)
- 35 - BRONSTED, Z. Phys. Chem., 82, 633, (1913)
- 36 - F.C. ROSE, Pogg. Ann., 55, 537-554, (1842)
- 37 - M. de FORCRAND, C. R. Acad. Sci., 152, 1073, (1911)
- 38 - V.S. YATLOV et E.M. POLYAKOVA, J. Gen. Chem., (URSS), 8, 774-6, (1938)
- 39 - M.A. URUSOVA et M.I. RAVICH, Russ. J. Inorg. Chem., 11, (3), 353, (1966)
- 40 - R. COHEN-ADAD et C. FERLIN, C. R. Acad. Sci., 258, 4057, (1964)
- 41 - A. TRANQUARD, M. RIVIERE, G. COFFY et R. COHEN-ADAD, C.R. Acad. Sci., 270 C, 2056, (1970)
- 42 - V.S. YATLOV et E.M. POLYAKOVA, J. Gen. Chem. USSR, 15, 724, (1945)
- 43 - S. ZAROMB et R. BRILL, J. Chem. Phys., 24, 895, (1956)
- 44 - A.G. TRESHCHOV, Dokl. Moskov Sol'Shklov Acad. 64, 189, (1961)
- 45 - LABOWITZ et E.F. WESTRUM, J. Phys. Chem., 65, 403, (1961)
- 46 - A. TRANQUARD, G. COFFY et M.J. BOINON, Bull. Soc. Chim., n° 8, p. 2608, (1969)
- 47 - M. PAGE, C.R. Acad. Sci., 268, 2298, (1969)

- 48 - EGGELING et J. MEYER, Z. anorg. Allg. Chem., 46, 174, (1905)
- 49 - A. TRANQUARD, Bull. Soc. Chim., n° 7, p. 2578, (1967)
- 50 - E. ZINTL et G. RIENAKER, Z. anorg. Chem., 153, 276, (1926)
- 51 - B. BOINON, Thèse, Lyon, n° 404, (1969)
- 52 - A.P. ROLLET, G. ELKAIM, P. TOLEDANO et M. SENEZ, C.R. Acad. Sci., 242, 2560-63, (1956)
- 53 - GUICHARD, Bull. Soc. Chim., 34, 62, (1925)
- 54 - GUICHARD, Bull. Soc. Chim., 37, 381, (1925)
- 55 - G. TAMMANN, Z. anorg. Allg. Chem., 37, 303, (1903)
- 56 - G. TAMMANN, Z. anorg. Allg. Chem., 45, 24, (1905)
- 57 - G. TAMMANN, Z. anorg. Allg. Chem., 47, 289, (1905)
- 58 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sci., 200, 1763, (1935)
- 59 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sci., 202, 1863, (1936)
- 60 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sci., 250, 2417, (1955)
- 61 - R. COHEN-ADAD et M. MICHAUD, C.R. Acad. Sci., 242, 2569-71, (1956)
- 62 - A. et J. POTIER, C.R. Acad. Sci., 242, 1472, (1956)
- 63 - A. et J. POTIER, Bull. Soc. Chim., p. 1317, (1957)
- 64 - G. VUILLARD, Thèse, Paris, n° 3838, (1957)
- 65 - R. BOUAZIZ, Thèse, Paris, n° 4498, (1961)
- 66 - L. CARBONNEL, Thèse, Paris, n° 4523, (1961)
- 67 - A.P. ROLLET et R. COHEN-ADAD, Revue de Chimie minérale, 1, 451, (1964)
- 68 - C. FERLIN, Thèse, Lyon, n° 210, (1965)
- 69 - A. TRANQUARD, Thèse, Lyon, n° 356, (1965)
- 70 - R. BOUAZIZ, Ann. Chim., 6, 345, (1961)
- 71 - SCHREINMAKERS, Z. Physik. Chem., 11, 76, (1893)
- 72 - A. CHRETIEN, Ann. Chim., 12, 9, (1929)
- 73 - A. SEBAOUN, Thèse, Lyon, n° 719, (1971)
- 74 - E. HAYEK, Z. anorg. Chem., 125, 47, (1935)

- 75 - A. TRANQUARD, G. COFFY et M.J. BOINON, Bull. Soc. Chim., n° 8, p. 2608, (1969)
- 76 - Handbook of Chemistry and Physics, 49° ed. (1968-69), The chemical Rubber Co Cleveland p B-254
- 77 - M. MICHAUD, Thèse, Paris, (1967)
- 78 - J.A.A. KETELAAR, Z. Krist., 92, 31, (1935)
- 79 - T. DOUGLAS et DEVER, J. Am. Chem. Soc., 76, 4826, (1954)
- 80 - M. BREDIG, C. JOHNSON et N. SMITH, J. Am. Chem. Soc., 77, 307, (1955)
- 81 - F. JEAGER, Z. anorg. Chem., 101, 185, (1917)
- 82 - H. MOISSAN, C.R. Acad. Sci., 136, 587 et 1177, (1903)
- 83 - C. RUBY, Thèse, Lyon, n° 605, (1969)
- 84 - R. COHEN-ADAD et C. RUBY, C.R. Acad. Sci., 263, 1014, (1966)
- 85 - A. TRANQUARD et G. COFFY, C.R. Acad. Sci., 270, 416, (1970)
- 86 - C.W.F.T. PISTORIUS et J.B. CLARK, Phys. Rev., 173, (3), 692, (1968)
- 87 - R. COHEN-ADAD et J.C. VOUILLON, C.R. Acad. Sci., 257, 2287, (1963)
- 88 - J.C. VOUILLON et A. SEBAOUN, Bull. Soc. Chim., 8, 2604, (1969)
- 89 - A. SEBAOUN, Thèse, Lyon, n° 373, (1968)
- 90 - Handbook of Chemistry and Physics, 49 ed. (1968-1969), The Chemical Rubber Co Cleveland p B-239
- 91 - K. FAJANS et H. GRIMM, Zeit. Physik, 2, 309, 1920
- 92 - H. MOISSAN, C.R. Acad. Sci., 136, 587 et 1177, (1903)
- 93 - H.V. WARTENBERG et H. SCHULZ, Z. Electrochemie 27, 569, (1921)
- 94 - I.V. TANANAEV, J. Gen. Chem., (URSS), 11, 267, (1941)
- 95 - J.S. MORRISON et A.W. JACHE, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1821-23
- 96 - NGUYEN BA CHANH, Thèse, Bordeaux, 1965.
- 97 - A. POTIER, C.R. Acad. Sci., 240, 1080, (1956)
- 98 - O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, La Thermochimie en métallurgie, Ed. Gauthier-Villars, Paris, (1964)

APPENDICE 1

APPENDICE 1

Système KF-H₂O *

Equilibres liquide-solide

Température °C	Solubilité KF		Phases solides
	g %	moles %	
- 3,2	5,00	1,60	glace
- 6,5	10,00	3,33	"
- 12,2	15,20	5,19	"
- 19,5	20,00	7,20	"
- 21,8	21,50	7,83	glace + KF, 4 H ₂ O
- 20,0	22,70	8,35	" "
0	30,90	12,18	" "
10,0	34,87	14,24	" "
15,0	38,13	16,05	" "
17,5	41,52	18,05	" "
17,7	47,70	22,06	KF, 4 H ₂ O + KF, 2 H ₂ O
20,0	48,70	22,75	KF, 2 H ₂ O
25,0	50,41	23,98	" "
30,0	51,95	25,12	" "
35,0	54,67	27,23	" "
40,0	58,08	30,06	" "
0	44,30	19,79	" "
17,5	44,52	19,90	" "
45,0	58,62	30,53	KF
60,0	58,72	30,62	"
80,0	60,01	31,77	"

* mesures de YATLOV et POLYAKOVA.

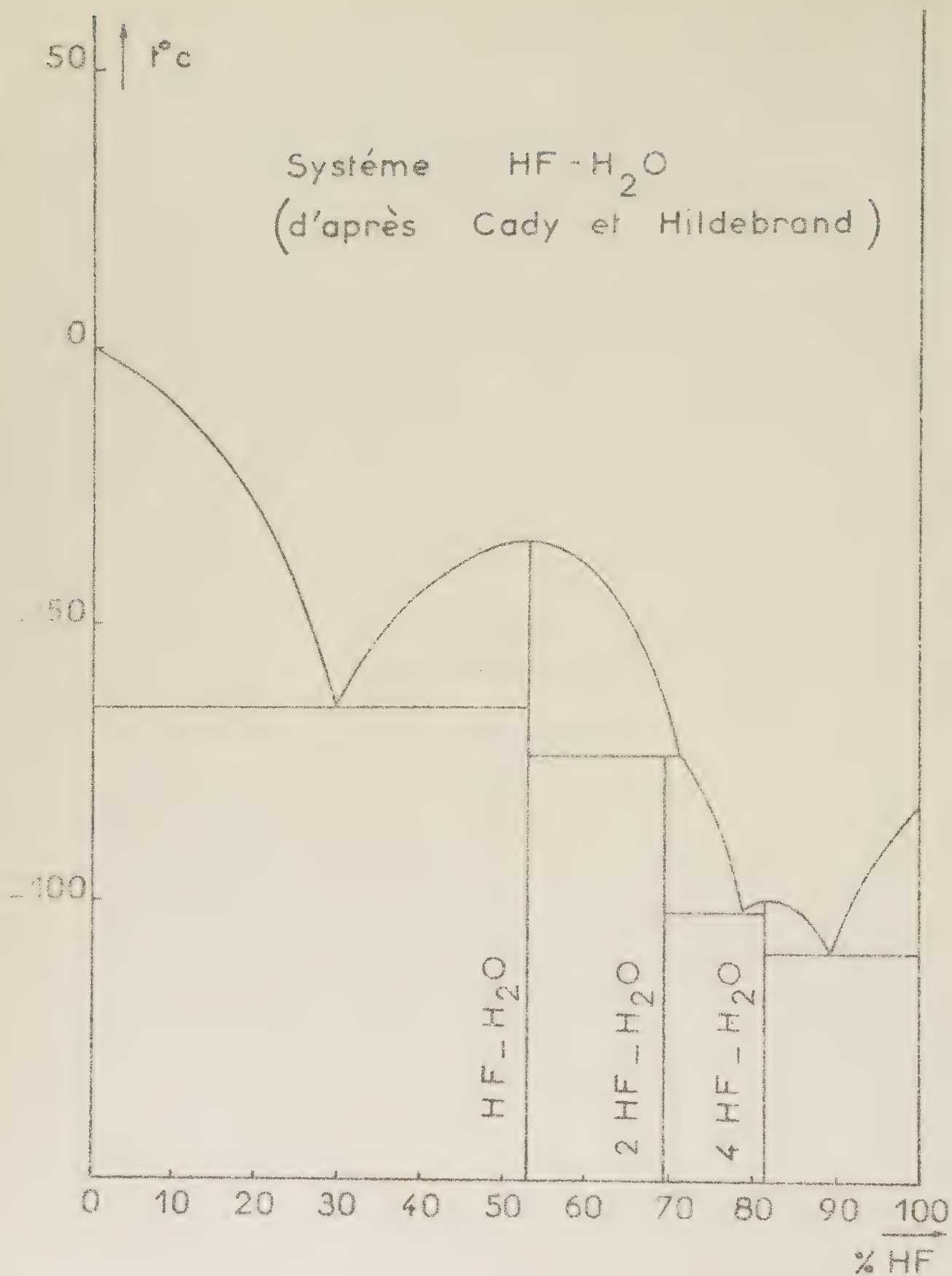
APPENDICE 1
(suite)
Système KF-H₂O **
(Hautes Températures)

Température °C	Solubilité KF		Pression kg.cm ⁻²	Phases solides
	g %	moles %		
200,0	61,2	32,8	4,3	KF
250,0	62,4	34,0	11,5	"
300,0	63,6	35,1	25,1	"
346,5	65,0	36,5	43,8	"
396,5	66,5	38,1	69,7	"
450,5	68,2	39,9	104,0	"
450,0	68,7	40,5	-	"
450,0	68,6	40,4	-	"
450,0	68,0	39,7	-	"
456,5	-	-	110,0	"
482,0	-	-	126,0	"
500,0	70,9	43,0	-	"
500,0	70,6	42,7	-	"
500,0	70,9	43,0	-	"
500,0	71,0	43,1	-	"
507,0	-	-	138,0	"
544,0	-	-	161,0	"
550,0	-	-	163,0	"
577,5	-	-	177,0	"
577,5	-	-	177,0	"
605,5	-	-	185,0	"
631,0	-	-	189,0	"
632,0	-	-	190,0	"

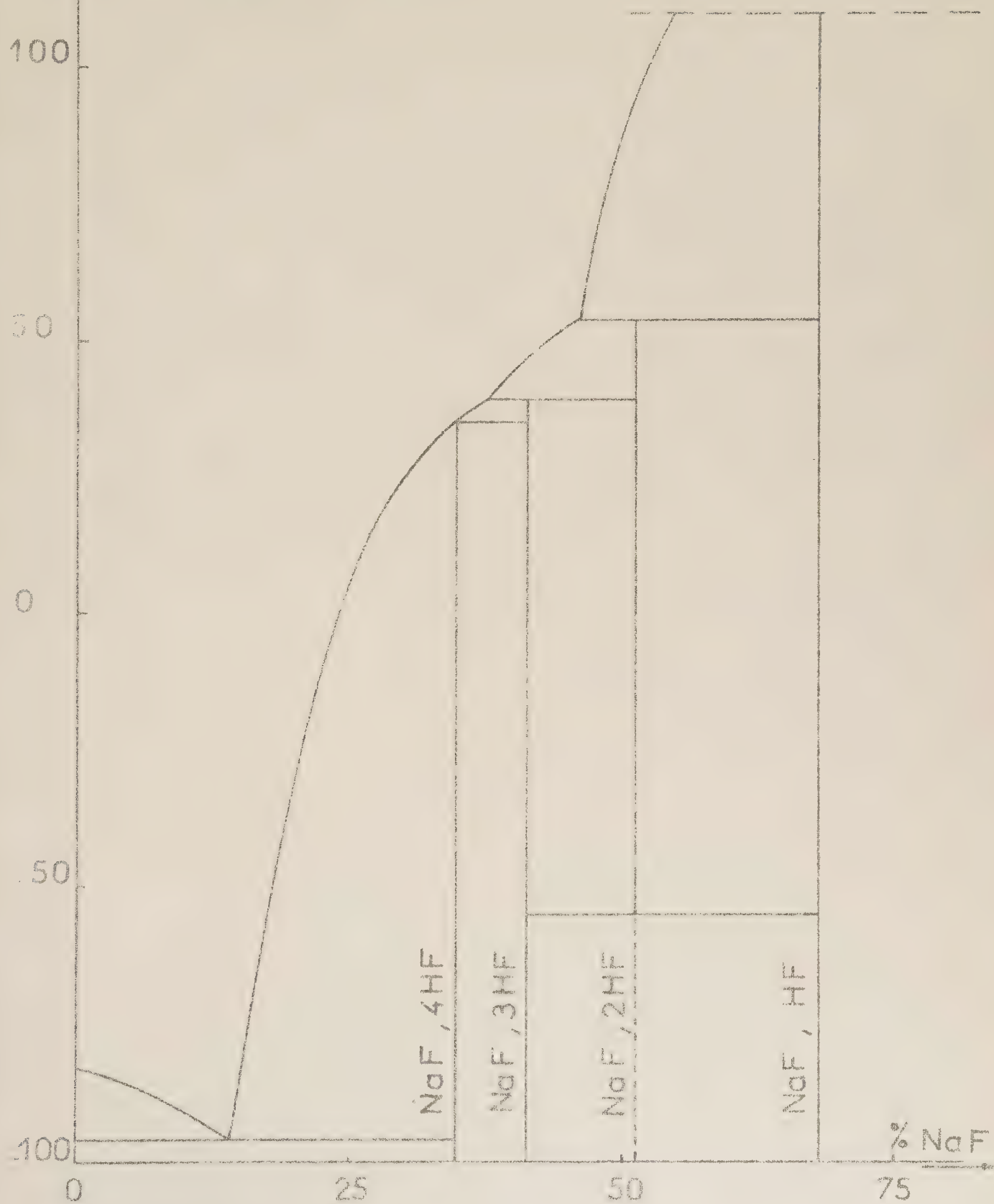
** mesures d'URUSOVA et RAVICH.

A P P E N D I C E 2

Systemes HF - H₂O
et NaF - HF



Système Na F - HF
(d'après Euler)



Vu.

Les membres du jury :

Albert

J. Benquet

Gally
R. Gally

16/12/71
Perce

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.

de Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE ORGANIQUE.

Darigaud

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 1er décembre 1971

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

1/27
J. BOLDIN

